Versuche zur spektrochemischen Konstitutionsbestimmung in den Gruppen der Äthylenderivate und Nitrokörper

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Ludwig Harres
aus Friedberg

Marburg 1929
Druck von Thomas & Hubert, Weida i. Thür.

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg
als Dissertation angenommen am 19. Dezember 1928.

Berichterstatter: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 1928.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555610_0152

A. Theoretischer Teil.

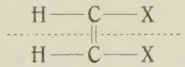
I.

Die spektrochemische Konfigurationsbestimmung geometrisch isomerer Verbindungen.

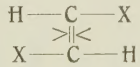
Die Konfiguration geometrisch isomerer Äthylenderivate läßt sich nur in Ausnahmefällen mit chemischen Methoden feststellen. Solche Olefinverbindungen sind einander chemisch meist sehr ähnlich und lassen sich nur durch ihre physikalischen Konstanten unterscheiden.

A. Werner[1]) hat folgenden Weg gezeigt, aus den physikalischen Konstanten der isomeren Äthylenkörper — er beschränkt sich auf die Schmelzpunkte — auf ihre Konfiguration zu schließen.

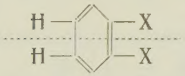
Die cis-Form I unterscheidet sich von der trans-Form II nur durch ihren Symmetriegrad:



I.



II.



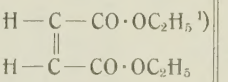
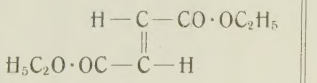
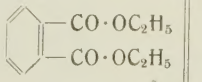
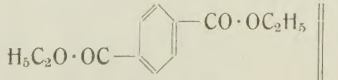
III.

IV.

Durch I läßt sich die gestrichelte Symmetrieebene legen, während die trans-Verbindung ein Symmetriezentrum × besitzt. In genau derselben Weise unterscheiden sich aber auch die strukturisomeren Benzolderivate; die o-Verbindung III hat eine Symmetrieebene, die p-Verbindung IV ein Symmetriezentrum. Diese Symmetrie-

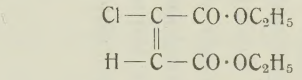
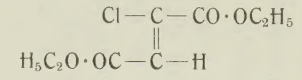
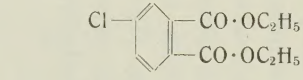
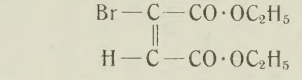
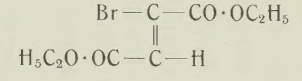
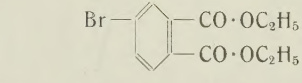
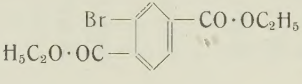
[1]) Lehrbuch der Stereochemie, 1904, S. 212.

Tabelle 1.

Formel	Kp.	t°	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$
	107/108° 12 mm	16,2	1,066	1,4428 (D)	+0,33	+0,34	+11%	+12%
	96° 10 mm	19,1	1,051	1,4392	+0,60	+0,63	+27%	+29%
	174° 15 mm	55,7	1,087[2])	1,4865[3])	+0,61	+0,64	+25%	+27%
	158° 10 mm	56,0	1,088[2])	1,4949[3])	+0,92	+0,98	+42%	—

[1]) Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] **84**, 110 (1911).
[2]) Da die Berechnung von d_4^{20} aus d_4^{56} zu ungenau ist, wurde bei beiden Phthalsäureestern in diese Spalte d_4^{56} eingesetzt.
[3]) n_{He}^{56}.

Tabelle 2.

Formel	Kp.	t°	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$
	122° 15 mm	19,0	1,174	1,4549	+0,40	+0,42	+21 %	+21 %
	119° 12 mm	16,3	1,179	1,4581	+0,45	+0,47	+24 %	+26 %
	164/165° 10 mm	17,9	1,210	1,5144	+0,62	+0,64	+28 %	+29 %
	175° 10 mm	16,7	1,217	1,5198	+0,69	+0,73	+36 %	+38 %
	125/126° 11 mm	16,7	1,364	1,4747	+0,84	+0,86	+23 %	+23 %
	135/136° 12 mm	14,3	1,410	1,4794	+0,32	+0,34	+25 %	+26 %
	175,5° 9 mm	18,7	1,393	1,5321	+0,63	+0,67	+30 %	+30 %
	184° 11 mm	12,5	1,393	1,5344	+0,67	+0,71	+35 %	+37 %

verschiedenheit verursacht eine Verschiedenheit der physikalischen Konstanten, die sowohl bei den Äthylenderivaten wie bei den entsprechenden aromatischen Körpern in demselben Sinn verlaufen wird.

A. Langseth[1]) verglich die physikalischen Konstanten (vor allem Schmelzpunkte, dann auch Siedepunkte, Dichten, Brechungsindices und Molekularrefraktionen sowie Dissoziationskonstanten und Verbrennungswärmen) von cis- und trans-Äthylenderivaten mit den entsprechend konstituierten Benzolverbindungen und fand an einem größeren Untersuchungsmaterial durchweg eine Bestätigung der von Werner aufgestellten Gesetzmäßigkeit.

So wertvoll diese Untersuchungen sind, reichen sie doch nicht aus, um den Grad der Zuverlässigkeit von Werners Regel mit Sicherheit beurteilen zu können.

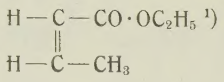
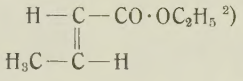
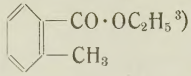
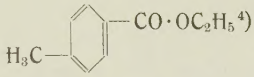
Ich habe daher zur weiteren Prüfung solche Äthylenverbindungen herangezogen, deren Konstitution schon auf chemischem Wege zweifelsfrei festgestellt worden ist, namentlich Malein- bzw. Fumarsäuren, Crotonsäuren und Zimtsäuren. Von den Estern dieser Säuren waren die Dichten, Indices und Exaltationen mit denen der entsprechenden Benzolcarbonester zu vergleichen.

Tabelle 1 zeigt, daß der Fumarester höhere spezifische Exaltationen als der Maleinester besitzt, und entsprechend der Terephthalester höhere als der o-Phthalester. Aber bei den Dichten und Indices liegen die Verhältnisse anders: Beide Konstanten sind beim Maleinester höher als beim Fumarester, während sie beim Terephthalsäureester höher als beim o-Phthalester sind. Das Verhältnis der Siedepunkte entspricht dagegen wieder der Wernerschen Regel. Die Konstitutionsbestimmung aus den Konstanten steht also hier auf schwankendem Boden.

Der Chlormaleinester (Tabelle 2) zeigt gegenüber dem Chlorfumarester niedrigere Dichte, Indices und Exaltationen; jedoch sind die Unterschiede nur gering. Die in der Symmetrie entsprechenden Chlor-phthalsäureester weisen in ihren physikalischen Konstanten genau das gleiche Verhalten auf.

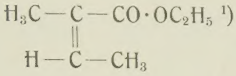
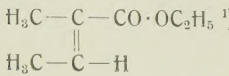
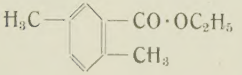
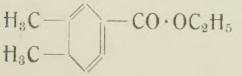
[1]) Z. Phys. Ch. **118**, 49 (1925).

Tabelle 3.

Formel	Kp.	t°	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\,\Sigma_\alpha$	$E\,\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$
 [1]	129/130° 742 mm	19,6	0,924	1,4257	+ 0,41	+ 0,46	+ 16 %	+ 19 %
 [2]	138° 748 mm	14,4	0,920	1,4249 (D)	+ 0,54	+ 0,57	+ 20 %	+ 21 %
 [3]	227°	21,6	1,033	1,5077 (D)	+ 0,49	+ 0,53	+ 27 %	+ 30 %
 [4]	235,5°	18,2	1,026	1,5081 (D)	+ 0,73	+ 0,77	+ 33 %	+ 35 %

[1]) v. Auwers, A. **432**, 95 (1923).
[2]) v. Auwers, B. **45**, 2805 (1912).
[3]) v. Auwers, A. **408**, 216, 252 (1915).
[4]) v. Auwers, A. **408**, 216 (1915); B. **45**, 2780 (1912).

Tabelle 4.

Formel	Kp.	t^0	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$
 [1]	48,5–49,5° 11 mm	19,5	0,917	1,4308	+0,30	+0,33	+12 %	+15 %
 [1]	55,5° 11 mm	19,5	0,924	1,4353	+0,35	+0,37	+15 %	+17 %
	115/116° 10 mm	19,8	1,017	1,5086	+0,63	+0,67	+29 %	+31 %
	126° 10 mm	15,8	1,025	1,5149	+0,70	+0,74	+31 %	+35 %

[1]) v. Auwers, A. **432**, 70 (1923).

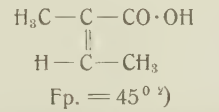
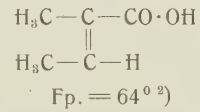
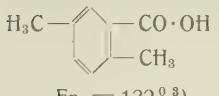
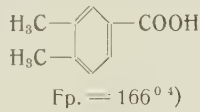
Die Exaltationen des Brom-maleinsäurediäthylesters sind abnorm groß; es ist nicht gelungen, ihn völlig rein darzustellen. Die Exaltationen der Brom-phthalsäuren stimmen fast überein.

Nach Tabelle 3 haben o- und p-Toluylsäureester dieselben Indices; Siedepunkte, Dichten und Exaltationen bestätigen aber deutlich die Wernersche Regel.

Angelicasäure ist nach v. Auwers und Wissebach[1]) α-Methyl-isocrotonsäure. Tabelle 4 und 5 bestätigen wieder, daß gleiche Anordnung der Substituenten die physikalischen Konstanten in demselben Sinn verändern, jedoch sind die Unterschiede in den Exaltationen sehr gering.

Tabelle 5.

Die Schmelzpunkte der α-Methyl-crotonsäuren und der o- und p-Xylylsäuren.

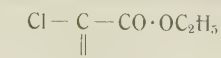
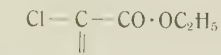
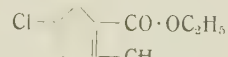
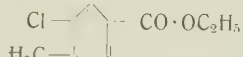
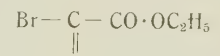
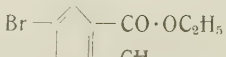
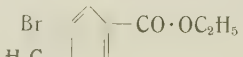
	
Fp. = 45°[2])	Fp. = 64°[2])
	
Fp. = 132°[3])	Fp. = 166°[4])

Wie Tabelle 6 zeigt, sind die Dichten, Indices und Exaltationen der Chlor-crotonester innerhalb der Fehlergrenzen gleich, desgleichen auch die Konstanten der Chlor-toluylester. Bei den Brom-toluylestern ist der Unterschied ebenfalls praktisch gleich Null. Nur die Siedepunkte bestätigen die Regel. Für die isomeren β-Verbindungen (Tabelle 7) läßt sich dasselbe sagen.

Die Ester der cis- und trans-Zimtsäuren (Tabelle 8) werden mit denen der Diphenyl-o- und -p-carbonsäure verglichen. In Schmelzpunkten, Brechungsindices und Exaltationen zeigen sich die Einflüsse der Symmetrie sehr deutlich, wogegen die Dichten der raumisomeren Zimtsäureester auffallenderweise gleich sind.

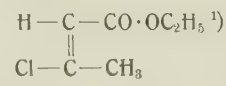
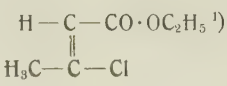
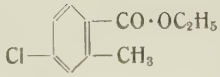
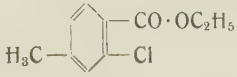
[1]) B. **56**, 724 (1923).
[2]) v. Auwers, A. **432**, 70 (1923).
[3]) Jacobsen, B. **14**, 2111 (1881).
[4]) Lellmann und Benz, B. **24**, 2115 (1891).

Tabelle 6.

Formel	Kp.	t°	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\,\nu_\alpha$	$E\,\nu_D$	$E(\nu_\beta - \nu_\alpha)$	$E(\nu_\gamma - \nu_\alpha)$
 [1]	58° 12 mm	18,0	1,100	1,4530	+ 0,34	+ 0,36	+ 13%	+ 17%
 [1]	61° 10 mm	14,3	1,102	1,4532	+ 0,31	+ 0,33	+ 15%	+ 18%
	122° 10 mm	20,0	1,163	1,5248	+ 0,48	+ 0,51	+ 27%	+ 29%
	129/130° 9 mm	19,2	1,165	1,5250	+ 0,43	+ 0,48	+ 28%	+ 30%
	69/70° 12 mm	18,4	1,393	1,4759	+ 0,16	+ 0,17	+ 13%	—
	75/76° 12 mm	15,2	1,403	1,4768	+ 0,04	+ 0,05	+ 11%	+ 12%
	136° 10 mm	20,2	1,393	1,5440	+ 0,39	+ 0,42	+ 25%	+ 27%
	140° 11 mm	15,9	1,390	1,5447	+ 0,43	+ 0,46	+ 28%	+ 29%

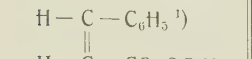
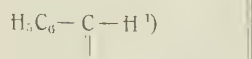
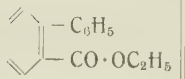
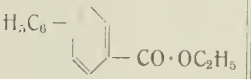
[1]) v. Auwers, A. **432**, 61, 95 (1923).

Tabelle 7.

Formel	Kp.	t°	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$
	55° 10 mm	14,4	1,086	1,4543	+ 0,69	+ 0,72	+ 30 %	+ 33 %
	66° 10 mm	19,2	1,101	1,4595	+ 0,61	+ 0,64	+ 24 %	+ 26 %
	118/119° 9 mm	20,0	1,163	1,5271	+ 0,57	+ 0,61	+ 33 %	+ 33 %
	134° 12 mm	21,4	1,161	1,5251	+ 0,54	+ 0,57	+ 28 %	+ 29 %

[1]) v. Auwers, A. **432**, 61, 95 (1923).

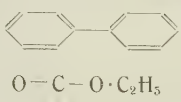
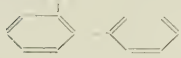
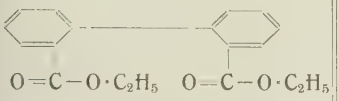
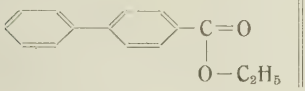
Tabelle 8.

Formel	Fp.	Kp	t°	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$
 [1]	flüssig	—	22,1	1,048	1,5451 (D)	+1,36	+1,45	+63 %	+72 %
 [1]	12°	267/268° 741 mm	20,0	1,049	1,5598 (D)	+1,95	+2,10	+92 %	+105 %
	< 20°	166,5° 10 mm	56,0	1,069 [2]	1,5556 [2]	+0,85	+0,90	+33 %	+36 %
	46°	195° 15 mm	56,5	1,084 [2]	1,5829 [2]	+1,55	+1,67	+70 %	+78 %

[1]) Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] **84**, 104 (1911).
[2]) d_4^{56} bzw n_{He}^{56}.

Bemerkenswert sind auch die geringen Exaltationen des Diphenyl-o-carbonsäureesters, die noch unter denen des Diphenyls liegen (Tabelle 9). Der Diphensäureester zeigt dieselbe Erscheinung. Sie ist auf die Zusammendrängung schwerer Substituenten zurückzuführen, denn der Diphenyl-p-carbonester hat wesentlich höhere Exaltationen.

Tabelle 9.

Formel	t°	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$
 [1]	77,1	+1,24	+1,30	+ 41 %	+ 46 %
	56,0	+0,85	+0,90	+ 33 %	+ 36 %
	56,3	+0,99	+1,04	+ 37 %	+ 40 %
	56,5	+1,55	+1,67	+ 70 %	+ 78 %

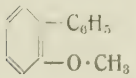
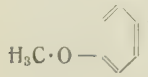
Langseth vermutet, daß man auch die Konfiguration isomerer Oxime durch den Vergleich mit entsprechend gebauten Phenolen ermitteln könne, und zeigt dies am Beispiel der Benzaldoxime und Zimtaldoxime, deren Schmelzpunkte er nebeneinander stellt. Zur weiteren Prüfung habe ich in Tabelle 10 die Konstanten der Benzaldoxim-methyläther und der Methyläther des o- und p-Oxydiphenyls zusammengestellt.

Die Betrachtung lehrt, daß hier sichere Schlüsse nicht möglich sind, denn das Verhältnis der Dichten und Indices einerseits und das der spezifischen Exaltationen andererseits stimmt nicht für beide Paare von Isomeren überein; hier sind noch weitere Versuche erforderlich.

Aus dem vorliegenden Material ergibt sich, daß man in der von Werner vorgeschlagenen Weise aus den spektrochemischen

[1] v. Auwers und Frühling, A. **422**, 226 (1921).

Tabelle 10.

Formel	Fp.	Kp.	t°	d_4^{20}	n_{He}^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$
$H-C(=N-O\cdot CH_3)-C_6H_5$ [1]	—	79° 11 mm	16,7	1,028	1,550	+ 1,29	+ 1,37	+ 50 %	—
$H-C(=N-O\cdot CH_3)-C_6H_5$ [1]	—	79° 11 mm	17,0	1,020	1,548	+ 1,45	+ 1,54	+ 56 %	+ 67 %
	29°	150° 13 mm	99,5	1,023 [2]	1,5709 [2]	+ 1,24	+ 1,32	+ 44 %	+ 48 %
	90°	157° 10 mm	100,1	1,028 [2]	1,5821 [2]	+ 1,58	+ 1,69	+ 60 %	+ 69 %

[1]) v. Auwers und Ottens, B. **57**, 447 (1924).
[2]) d_4^{100} bzw. n_{He}^{100}.

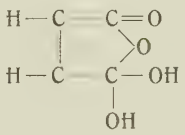
Konstanten die Konfiguration geometrisch isomerer Körper ermitteln kann, sofern diese Isomeren nur genügend große Refraktionsunterschiede aufweisen. Nur muß man sich hüten, aus der Dichte allein die Konfiguration bestimmen zu wollen; dies kann, wie das Beispiel in Tabelle 1 lehrt, zu völlig falschen Schlüssen führen.

Aus den Siedepunkten der Ester läßt sich die Konfiguration auf dem angegebenen Weg vielleicht noch sicherer ermitteln als durch die Stoermersche Regel[1]); denn in dem Fall, wo diese nicht gilt, nämlich dem Fall der Malein- und Fumarsäuredimethyl- und diäthylester, läßt sich die Wernersche Regel anwenden.

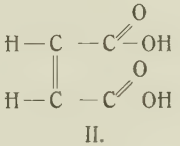
II.

Konstitution der Maleinsäureester.

Bisher wurde vorausgesetzt, daß die Verschiedenheit von Malein- und Fumarsäure tatsächlich auf geometrischer Isomerie beruht. Demgegenüber hält R. Anschütz[2]) eine Strukturisomerie für wahrscheinlicher, derart, daß die Maleinsäure nach Formel I und die Fumarsäure nach II gebaut ist. Diese Ansicht ändert er in



I.



II.

einer dritten Abhandlung[3]) dahin, daß Malein- und Fumarsäure vielleicht doch geometrisch isomere Dicarbonsäuren sind, daß aber die Alkyl- und Phenyl-maleinsäuren γ-Dioxylactone vom Schema I sind[4]). Die Konstitution der Maleinsäure nach I wurde noch von anderen Forschern wahrscheinlich gemacht:

---

[1]) B. **53**, 1289 (1920).
[2]) A. **239**, 170 (1887); **254**, 168 (1889).
[3]) A. **461**, 155 (1928).
[4]) A. **461**, 187 (1928).

Bjerrum[1]) schloß aus dem Verhältnis der ersten zur zweiten Dissoziationskonstanten der Maleinsäure, daß die beiden ionogen gebundenen Wasserstoffatome noch näher beieinander liegen als in der Malon- oder Oxalsäure. Hieraus folgerte er, daß die undissoziierte Säure und das zweifach geladene Ion sich von der Dicarboxylform II, das einfach geladene Ion sich aber von der γ-Dioxylactonform I ableitet.

Die schon erwähnte Unregelmäßigkeit der Siedepunkte der Malein- und Fumarsäureester erklären Stoermer und Kirchner[2]) ebenfalls durch die Annahme der Formel I für die Maleinester. Die Ester der Pyrocinchonsäure (Dimethylmaleinsäure) und Dimethylfumarsäure bilden ebenfalls eine Ausnahme von der Stoermerschen Regel:

	cis	trans
Dimethylester	106° (12 mm)	95° (12 mm)
Diäthylester	133—134° (20 mm)	111—112° (12 mm)

Wenn man die Maleinsäureester von der Dicarboxylform II ableitet, dann ist es auffällig, daß sie trotz ihrer drei konjugierten Doppelbindungen eine wesentlich geringere Exaltation zeigen als der Isocrotonsäureester mit seiner zweifachen Konjugation (Tabelle 11). Im Maleinsäureester ist das konjugierte System zwar doppelt gestört durch die beiden Äthoxylgruppen, während im Isocrotonester nur eine einfache Störung vorhanden ist. Die doppelte Störung im Maleinester kann aber nicht an seiner geringen Exaltation schuld sein; denn Fumarsäureester hat eine höhere Exaltation als Crotonester, und hier sind die Konjugations- und Störungsverhältnisse dieselben wie in dem Beispiel Maleinester-Isocrotonester.

Faßt man aber die Maleinsäureester als γ-Dialkoxylactone auf, dann bedingen die beiden konjugierten Doppelbindungen eine Exaltation, die aber andererseits infolge des Ringschlusses etwas

[1]) Z. Phys. Ch. **106**, 228 (1923).
[2]) B. **53**, 1289 (1920).

Tabelle 11.

Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$
$H-C-CO\cdot OC_2H_5$ [1] ‖ $H-C-CO\cdot OC_2H_5$	+0,33	+0,34	+11 %	+12 %
$H-C-CO\cdot OC_2H_5$ [2] ‖ $H-C-CH_3$	+0,41	+0,46	+16 %	+19 %
$H-C-CO\cdot OC_2H_5$ ‖ $H_5C_2O\cdot OC-C-H$	+0,60	+0,63	+27 %	+29 %
$H\quad C-CO\cdot OC_2H_5$ [3] ‖ H_3C-C-H	+0,54	+0,57	+20 %	+21 %

vermindert wird. Die beobachteten Exaltionen (Tabelle 12) sind, wie erwartet, etwas geringer als die für das System:

$$\begin{array}{c} C{=}C{-}\underset{\displaystyle R}{\overset{}{C}}{=}O \end{array}$$

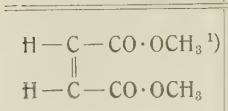
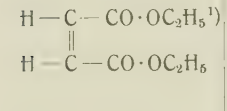
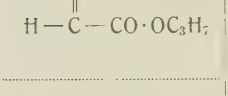
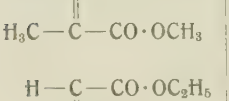
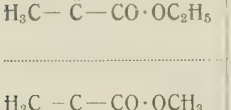
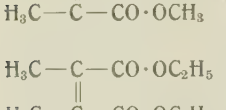
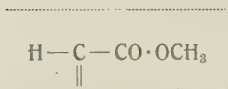
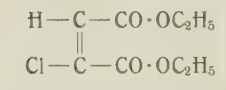
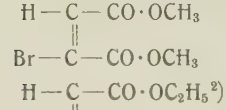
ermittelten Normalwerte[4].

Die Dialkoxylactone lassen sich am besten mit den Δ^1-Angelicalactonen vergleichen, die v. Auwers[5]) schon untersucht hat. Wie Tabelle 13 zeigt, haben die Maleinester, besonders der Diäthylester, eine von dem entsprechenden Δ^1-Angelicalacton nur wenig verschiedene Exaltation. Dies ist auch zu erwarten; denn die Sauerstoffatome der Alkoxylgruppen stehen mit keiner Doppelbindung in Konjugation. Es darf infolgedessen auch keine optische Wirkung hervorrufen, wenn die Alkoxylgruppen gegen Methyl bzw. Wasserstoff ausgetauscht werden.

---

[1]) Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] **84**, 110 (1911).
[2]) v. Auwers, A. **432**, 95 (1923).
[3]) v. Auwers, B. **45**, 2805 (1912).
[4]) Eisenlohr, Spektrochemie organischer Verbindungen, 1912, S. 127.
[5]) B. **56**, 1675 (1923).

Tabelle 12. Übersicht über

Dicarboxylformel	Summenformel	$E\,\Sigma_\alpha$	$E\,\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma -$
	$C_6H_8O_2^{\leftarrow}O_2''$ ⊢	+0,23	+0,22	+12 %	+11 %
	$C_8H_{12}O_2^{\leftarrow}O_2''$ ⊢	+0,33	+0,34	+11 %	+12
	$C_{10}H_{16}O_2^{\leftarrow}O_2''$ ⊢	+0,23	+0,24	+8 %	+10
	$C_7H_{10}O_2^{\leftarrow}O_2''$ ⊢	+0,43	+0,44	+18 %	+19
	$C_9H_{14}O_2^{\leftarrow}O_2''$ ⊢	+0,37	+0,39	+16 %	+16
	$C_8H_{12}O_2^{\leftarrow}O_2''$ ⊢	+0,28	+0,30	+19 %	+20
	$C_{10}H_{16}O_2^{\leftarrow}O_2''$ ⊢	+0,27	+0,29	+14 %	+14
	$C_6H_7O_2^{\leftarrow}O_2''Cl$ ⊢	+0,42	+0,44	+23 %	+23
	$C_8H_{11}O_2^{\leftarrow}O_2''Cl$ ⊢	+0,40	+0,42	+21 %	+21
	$C_6H_7O_2^{\leftarrow}O_2''Br$ ⊢	+0,44	+0,46	+25 %	+20
	$C_8H_{11}O_2^{\leftarrow}O_2''Br$ ⊢	+0,84	+0,86	+23 %	+23

[1]) Messungen: Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] **84**, 96 (1911).
[2]) Unreines Produkt.

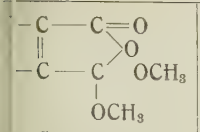
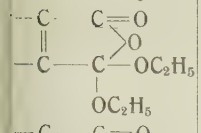
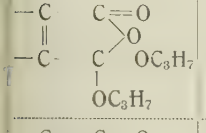
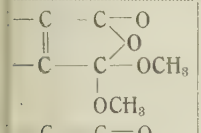
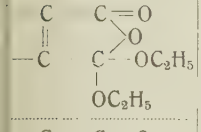
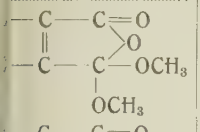
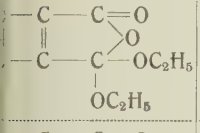
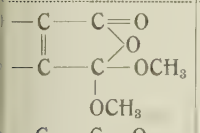
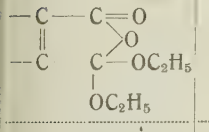
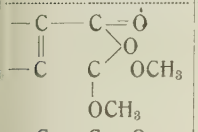
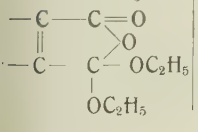
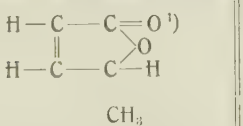
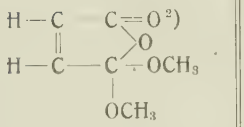
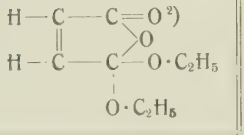
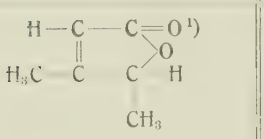
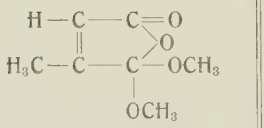
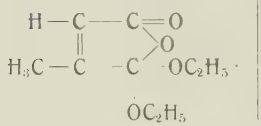
koxylactonformel	Summenformel	$E\,\Sigma_\alpha$	$E\,\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha)$
	$C_6H_8O_3'O_1''$ ⊢	+0,61	+0,62	+20 %	+18 %
	$C_8H_{12}O_3'O''$ ⊢	+0,69	+0,70	+17 %	+18 %
	$C_{10}H_{16}O_3'O''$ ⊢	+0,51	+0,52	+13 %	+15 %
	$C_7H_{10}O_3'O''$ ⊢	+0,78	+0,80	+27 %	+26 %
	$C_9H_{14}O_3'O''$ ⊢	+0,67	+0,69	+22 %	+22 %
	$C_8H_{12}O_3'O''$ ⊢	+0,60	+0,63	+25 %	+25 %
	$C_{10}H_{16}O_3'O''$ ⊢	+0,55	+0,58	+16 %	+16 %
	$C_6H_7O_3'O''Cl$ ⊢	+0,73	+0,75	+31 %	+30 %
	$C_8H_{11}O_3'O''Cl$ ⊢	+0,66	+0,69	+27 %	+28 %
	$C_6H_7O_3'O''Br$ ⊢	+0,69	+0,72	+34 %	+34 %
	$C_8H_{11}O_3'O''Br$ ⊢	+1,05	+1,08	+30 %	+28 %

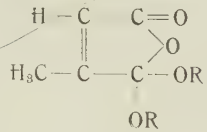
Tabelle 13.

Formel	$E\,\Sigma_\alpha$	$E\,\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$
	+0,72	+0,73	+15 %	+18 %
	+0,61	+0,62	+20 %	+18 %
	+0,69	+0,70	+17 %	+18 %
	+0,38	+0,41	+17 %	+17 %
	+0,78	+0,80	+27 %	+26 %
	+0,67	+0,69	+22 %	+22 %

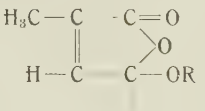
Das β-Methyl-Δ^1-angelicalacton stimmt dagegen mit den entsprechenden Citraconsäureestern nicht mehr überein; jedoch hat dieses Lacton im Vergleich mit dem einfachen Δ^1-Angelicalacton und den anderen in der zitierten Arbeit aufgeführten Lactonen viel zu geringe Exaltationen. Es ist daher anzunehmen, daß das β-Methyl-Δ^1-angelicalacton schwer zu reinigen war und infolge einer Verunreinigung zu niedrige Werte ergeben hat.

[1]) B. **56**, 1675 (1923).
[2]) J. pr. [2] **84**, 110 (1911).

Der Citraconsäure-dimethylester hat etwas höhere Exaltationen, der Diäthylester nahezu die gleichen wie die entsprechenden

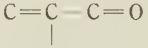


I



II.

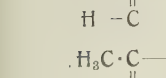
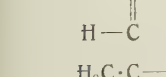
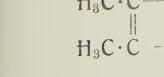
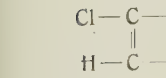
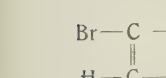
Maleinester. Es wäre deshalb anzunehmen, daß der Citraconsäureester nach Formel I gebaut ist; denn in Formel II stört die Methylgruppe die Konjugation



und müßte infolgedessen die Exaltation erniedrigen. Anschütz[1]) dagegen entscheidet sich für die Struktur II.

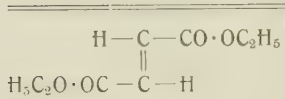
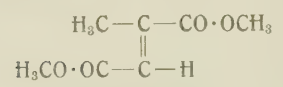
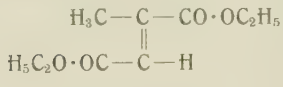
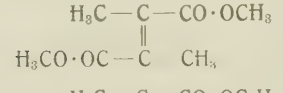
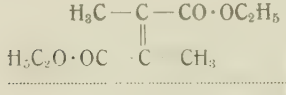
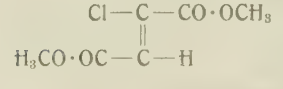
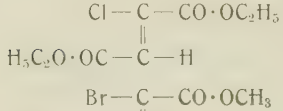
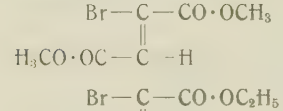
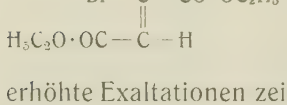
Es ist überhaupt auffällig, daß die Citraconsäure-, Pyrocinchonsäure- und Chlormaleinsäureester (Tabelle 12) sowie deren Anhydride (Tabelle 14), verglichen mit den einfachen Maleinsäureestern bzw. -Anhydrid, nahezu die gleichen, oft auch schwach

Tabelle 14.

Formel	t°	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$
	64,6	+ 0,64	+ 0,65	+ 22 %	+ 24 %
	15,7	+ 0,70	+ 0,73	+ 31 %	+ 32 %
	99,7	+ 0,75	+ 0,80	+ 40 %	+ 45 %
	13,9	+ 0,77	+ 0,80	+ 43 %	+ 44 %
	21,0	+ 0,58	+ 0,61	+ 45 %	+ 47 %

[1]) A. **461**, 163 (1928).

Tabelle 15.

Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$
	+0,60	+0,63	+27 %	+29 %
	+0,57	+0,59	+31 %	+34 %
	+0,58	+0,61	+29 %	+31 %
	+0,53	+0,56	+21 %	+24 %
	+0,41	+0,43	+17 %	+19 %
	+0,39	+0,42	+30 %	+32 %
	+0,45	+0,47	+24 %	+26 %
	+0,31	+0,33	+27 %	+29 %
	+0,32	+0,34	+25 %	+26 %

erhöhte Exaltationen zeigen, trotzdem doch die Konjugation sowohl unter Zugrundelegen der Dicarboxylformel wie der Dioxylactonformel durch die Substituenten Methyl und Halogen gestört wird. Bei den Anhydriden werden durch diese Substituenten die Dispersionsüberschüsse sehr kräftig erhöht, die Refraktionsüberschüsse weniger. Bei den Estern sind die Änderungen weniger auffällig. (Der Brommaleinsäure-diäthylester soll hier wegen seiner Unreinheit außer acht bleiben.)

Gibt man den Estern die gebräuchlichen Formeln mit offener Kette, so ist die Wirkung der Methylgruppen unverständlich.

Anders ist es, wenn man diese Substanzen mit R. Anschütz als Dioxylactone auffaßt. Denn bei ungesättigten ringförmigen Verbindungen ist eine Erhöhung der Exaltation durch Eintritt von Alkylen wiederholt beobachtet worden. Die Erklärung liegt darin, daß die in ringförmigen Gebilden in der Regel herrschende mehr oder weniger weitgehende „optische Neutralität" der Doppelbindungen durch jene Substituenten geschwächt oder ganz aufgehoben wird, so daß die Doppelbindungen ihre normale Wirkung eher ausüben können. Daß der gleiche Fall bei den Maleinestern vorliegt, wird dadurch wahrscheinlicher gemacht, daß, wie bemerkt, in den zweifellos ringförmig gebauten Anhydriden dieser Säuren Methyl die Exaltationen gleichfalls steigert.

In den Fumarsäureestern werden, wie Tabelle 15 zeigt, die Exaltationen der Refraktion durch eintretendes Methyl schwach, durch Halogen etwas stärker verringert. Die Dispersionsüberschüsse werden durch diese Substituenten nicht gesetzmäßig beeinflußt. Dieses Verhalten der Fumarester steht mit der Dicarboxylformel nicht in Widerspruch.

Die spektrochemischen Tatsachen sprechen daher dafür, daß die Anschützsche Auffassung für die Ester der Maleinsäurereihe zutrifft.

III.

Die Konstitution aliphatischer Nitroverbindungen.

Ursprünglich wurde für die Nitroparaffine die einfache Nitroformel $R—NO_2$ aufgestellt. Sie wurde durch die Untersuchung der Absorptionsspektra dieser Körper in wasserfreien Lösungsmitteln von verschiedenen Forschern[1]) bestätigt.

Erich Schmidt[2]) stellte fest, daß bei der Behandlung von Tetranitromethan mit Kalilauge außer Nitroform und Kaliumnitrat auch noch Kaliumnitrit entsteht. Dies läßt sich nach der gewöhnlichen Formel I für Tetranitromethan nicht erklären; er nahm deshalb an,

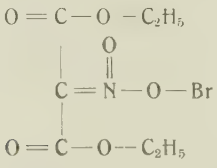
$C(NO_2)_4$ I. $\qquad$ $O=N—O—C(NO_2)_3$ II.

[1]) Hedley, B. **41**, 1195 (1908); Hantzsch und Voigt, B. **45**, 85 (1912); Graham und Macbeth, Soc. **121**, 1109 (1922); C. **1923**, I, 151.

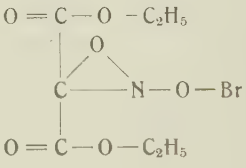
[2]) B. **52**, 400 (1919).

daß dieser Stoff kein einfacher Nitrokörper ist, sondern der Salpetrigsäureester des Trinitromethylalkohols (II). Diese Formel II wird noch durch Beobachtungen von Harper und Macbeth[1]) gestützt. Sie untersuchten die Färbungen, die Tetranitromethan mit ungesättigten Körpern gibt, spektroskopisch und fanden eine selektive Absorption bei $\nu = 2850$. Dasselbe Absorptionsspektrum haben Salpetrigsäureester, besonders wenn sie mit ungesättigten Körpern vermischt werden.

Willstätter und Hottenroth[2]) nehmen zur Erklärung der großen Reaktionsfähigkeit eines Halogenatoms in Verbindungen, wie Brom-nitro-malonester, Dibrom-dinitromethan usw. an, daß dieses Bromatom an Sauerstoff und nicht an Kohlenstoff gebunden ist. Sie folgern daraus die Strukturformeln III oder IV, wobei sie IV den Vorzug geben:



III.



IV.

Denn aus dieser Formel erklärt es sich am zwanglosesten, daß der Brom-nitro-malonester unter Abspaltung von Nitrosylbromid bzw. Stickoxyd und Brom in Mesoxalester übergeht.

Auf chemischem Wege ließ sich bisher noch keine endgültige Entscheidung darüber treffen, welche von den Formeltypen I - IV den Nitrokörpern tatsächlich zukommt. Es ist deshalb von Interesse, die spektrochemischen Eigenschaften dieser Stoffe zu bestimmen.

Bei den zu untersuchenden Substanzen sind mehrere negative Gruppen ($-NO_2$, $-C\begin{smallmatrix}O\\OR\end{smallmatrix}$ oder Halogene) an ein einziges Kohlenstoffatom gebunden. Es muß also zunächst festgestellt werden, ob eine solche Anhäufung negativer Substituenten sich in den spektrochemischen Daten irgendwie bemerkbar macht. Das Beobachtungsmaterial ist in Tabelle 16 zusammengestellt.

---

[1]) Soc. **107**, 87 (1915).
[2]) B. **37**, 1775 (1904).

Tabelle 16.

Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$
CH_2Cl_2 [1]	−0,19	−0,20	−7 %	−4 %
$CHCl_3$ [2]	+0,04	+0,03	−3 %	−2 %
CCl_4 I [3]	+0,14	(+0,14)	+11 %	+1 %
CCl_4 II [1]	+0,08	+0,10	+9 %	+3 %
CCl_4 III [4]	+0,08	+0,08	+7 %	+3 %
CCl_4 IV	+0,06	+0,06	+4 %	+3 %
$CHBr_3$	+0,03	+0,04	+12 %	+11 %
CBr_4	+0,26	+0,28	+27 %	+26 % [5]

Dichlormethan zeigt geringe Depressionen, wahrscheinlich deshalb, weil die in der Literatur vorliegenden Messungen der Brechungindices nur auf vier Dezimalen genau sind.

Die Molekularfraktionen von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff III und IV sind fast normal. Die den Werten II zugrundeliegenden Indices sind wieder nur auf vier Dezimalen bestimmt, wodurch sich vielleicht die etwas höheren Überschüsse, besonders der Dispersion, erklären. Die Werte unter I beruhen auf älteren Messungen an einem vielleicht noch schwefelkohlenstoffhaltigen Material.

Bromoform zeigt in den Refraktionswerten gar keine, in den Dispersionswerten recht merkliche Überschüsse, welche bei Tetrabromkohlenstoff noch größer werden. Da aber bei Einführung des viel elektronegativeren Chlors in das Methanmolekül keine Exaltationen auftreten, so kann man für die durch Brom erzeugten Überschüsse auch nicht seinen elektronegativen Charakter, sondern vielleicht eher sein hohes Atomgewicht verantwortlich machen.

Aus diesen Messungen ist zu schließen, daß eine Anhäufung negativer Substituenten im allgemeinen keine spektrochemischen

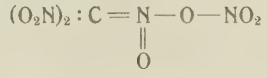
---

[1]) Gorke, Köppe und Staiger, B. **41**, 1163 (1908).
[2]) Brühl und Schröder, Z. Phys. Ch. **51**, 520 (1905).
[3]) Haagen, Pogg. Ann. **131**, 119 (1867); Z. Phys. Ch. **75**, 594 (1911).
[4]) Timmermans und Martin, Journ. de Chim. phys. **23**, 747; C. **1927**, I, 837.
[5]) Bestimmungen bei 99,5°. $E\Sigma_D^{20} = +0{,}0$.

Anomalien verursacht, sondern daß diese bei Nitrokörpern lediglich auf ihre besondere Konstitution zurückzuführen sind.

Die spektrochemische Konstitutionsbestimmung ist bei den Nitromethanderivaten sehr schwierig, da keine ähnlich gebauten Vergleichskörper zur Verfügung stehen. Man ist darauf angewiesen, die Molekularrefraktionen für die chemisch begründeten Strukturformeln zu berechnen und aus den hierbei gefundenen Exaltationen oder Depressionen Wahrscheinlichkeitsschlüsse auf die Konstitution zu ziehen.

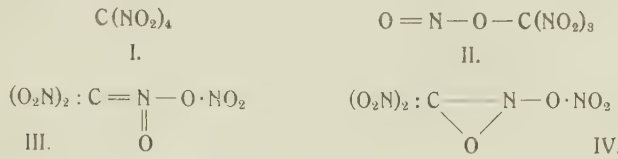
Eine weitere Ursache für die Unsicherheit dieser Schlüsse ist das Vorkommen von eigenartigen Bindungsverhältnissen, für die man meist in keiner Körpergruppe Parallelen hat. So müßte man z. B. in der Formel III des Tetranitromethans bei der Berechnung der

III. 

Molekularrefraktion ein besonderes, noch unbekanntes Stickstoffäquivalent einsetzen, für welches man aber näherungsweise benutzt; der mit diesem Stickstoffatom doppelt verbundene Sauerstoff wird dann als O″ in Rechnung gestellt. Hierbei wird vernachlässigt, daß dieser Stickstoff fünfwertig ist. Wie sich die Refraktion eines Moleküls, an dessen N-Atom ein O-Atom doppelt gebunden wird, verändert, hat v. Auwers[1]) untersucht, ohne jedoch aus dem Versuchsmaterial eine allgemein gültige Regel ableiten zu können. Man kann also auch in diesem Falle nicht voraussehen, in welchem Sinne und um welchen Betrag sich die Atomrefraktion von unterscheiden wird. Auch in der Dreiringformel IV muß man sich damit begnügen, für das Refraktionsäquivalent näherungsweise den Wert für N^{I} einzusetzen, wie es v. Auwers und Ottens[2]) auch getan haben. Es ist jedoch klar, daß man hierbei einen merklichen Fehler begehen kann.

[1]) B. **61**, 1042 (1928).
[2]) B. **57**, 455, 457 (1924).

Das Tetranitromethan haben schon v. Auwers und Ottens[1]) spektrochemisch untersucht. Hiernach kommt ihm die zuerst von Claisen[2]) angegebene Formel III zu.



Andererseits haben Mark und Noethling[3]) durch Röntgenaufnahmen festgestellt, daß der Elementarkörper des kristallisierten Tetranitromethans trigonale und keine tetraedrische Symmetrie besitzt, womit sich nach Ansicht jener Forscher nur Formel II vereinbaren läßt. Es wäre nun denkbar, daß das Tetranitromethan in kristallisiertem Zustand die Konstitution II hat und sich beim Schmelzen in die spektrochemisch wahrscheinlichere Form III umlagert. Wenn diese Umlagerung sich nicht gerade sehr rasch vollzieht, so müßte sie leicht nachweisbar sein, da die für II und III berechneten Molekularrefraktionen weit genug auseinanderliegen.

Unter I (Tabelle 17) sind die von v. Auwers und Ottens gemessenen Werte angegeben. Die Zahlen unter II sind abgeleitet aus neuen Bestimmungen an einem Präparat, das schon jahrelang aufbewahrt wurde. Dieses wurde dann ausgefroren und

Tabelle 17.

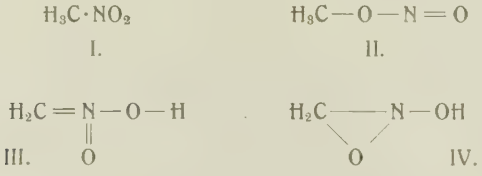
Messung	t°	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$
I.	16,9	+0,32	+0,32	−3 %	+1 %
II.	21,2	+0,30	+0,30	−3 %	+2 %
III.	14,2	+0,28	+0,29	−3 %	+1 %
IV.	56,9	+0,42	+0,42	−4 %	−2 %[4])

[1]) B. **57**, 455, 457 (1924).
[2]) B. **36**, 3680 Anm. (1903).
[3]) Zeitschr. f. Kristallogr. u. Min. **65**, 435 (1927); C. **1927**, II, 1537.
[4]) Hieraus: $E\Sigma_D^{20} = +0{,}3$.

bei einer Temperatur, die möglichst wenig höher als der Schmelzpunkt war, untersucht (III). Dann wurde dasselbe Präparat bei einer höheren Temperatur einer nochmaligen Untersuchung unterworfen (IV). Wie man sieht, bewahrt das Tetranitromethan unter allen Versuchsbedingungen seine Eigenschaften; von einem Gleichgewichtszustand ist nichts zu bemerken. Da das Tetranitromethan, sowie auch die meisten der hier untersuchten Körper, einen scharfen Schmelzpunkt hat, ist es von vornherein wahrscheinlich, daß es völlig einheitlich ist. Deshalb wurde bei der weiteren spektrochemischen Bearbeitung des Materials die Möglichkeit, daß einer dieser Körper in homogener, wasserfreier Schmelze aus Tautomeren bestehen könne, nicht berücksichtigt.

Die weiteren Beobachtungen an Nitromethanderivaten sind in Tabelle 18 (Seite 32—33) zusammengestellt.

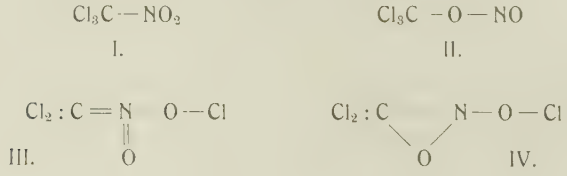
Die einzige Verbindung, deren Struktur auf chemischem Wege zweifelsfrei festgelegt ist, ist das Nitromethan. Analog den für die anderen Nitromethane aufgestellten Formeln, könnte man für Nitromethan selbst die folgenden annehmen:



I. II. III. IV.

Für Formel I ergibt sich eine sehr geringe Refraktionserhöhung; für die Symbole II—IV berechnen sich aber derartig hohe Abweichungen nach oben und unten, daß diese Formeln völlig unmöglich sind. Spektrochemisch ist also nur Formel I zulässig, die auch mit dem chemischen Verhalten in Einklang steht.

Bei Chlorpikrin sind entsprechend die Formeln:



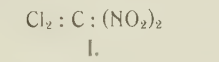
I. II. III. IV.

zu prüfen. Für I kommt man zu denselben geringen Exaltationen wie bei Nitromethan. Dies ist zu erwarten; denn durch die Versuchsreihe $CH_2Cl_2 \longrightarrow CHCl_3 \longrightarrow CCl_4$ (Tabelle 16) ist bewiesen, daß die Substitution des Wasserstoffs durch Chlor keinerlei Einfluß auf die spektrochemischen Daten ausübt. Für Formel II zeigen sich geringe, aber unbegründete Depressionen, besonders der Dispersion. Die sich für III und IV berechnenden Abweichungen sprechen direkt gegen diese Formeln. Chlorpikrin hat also wahrscheinlich die Konstitution I.

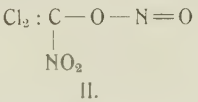
Bei Brompikrin läßt sich nur Formel IV mit Sicherheit ausschließen; vor allem die hohen Dispersionsüberschüsse sprechen dagegen. Die für I, II und III errechneten Exaltationen sind zu wenig von Null verschieden, als daß man einwandfreie Schlüsse ziehen könnte. Doch darf man vermuten, daß das Brompikrin ebenso konstituiert ist wie das ihm chemisch sehr ähnliche Chlorpikrin, also nach Formel I.

Dinitromethan ist wegen seiner leichten Zersetzlichkeit[1]) im homogenen Zustand nicht zu erhalten.

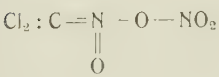
Dichlordinitromethan kann nicht die Formel I haben, da sich nach dieser Formel recht hohe Refraktionsüberschüsse ergeben. Im Gegensatz hierzu werden bei der Dispersion gar keine



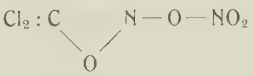
I.



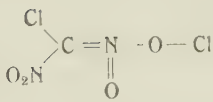
II.



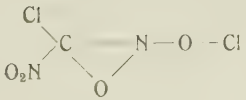
IIIa.



IVa.



IIIb.



IVb.

Abweichungen beobachtet. Diese Erscheinung ist bei dem hier untersuchten Material ziemlich allgemein und wurde auch schon

[1]) Duden, B. **26**, 3004 (1893).

Tab

Substanz	I. Nitroformel				II. N		
	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$	$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha)$	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta -$
Nitromethan[1])	+0,21	+0,21	±0%	±0%	−0,92	−0,95	−13
Chlorpikrin[1])	+0,21	+0,21	±0%	−1%	−0,21	−0,22	−7
Brompikrin	+0,06	+0,07	+8%	+7%	−0,17	−0,17	+2
Dichlor-dinitromethan, Messung II[2])	+0,66	+0,66	+0%	−2%	+0,27	+0,25	−9
	—	—	—	—	—	—	
Nitroform[2])	+1,14	+1,17	+9%	—	+0,68	+0,68	±0
	—	—	—	—	—	—	
Trinitroäthan[2])	+0,79	+0,80	+5%	—	+0,36	+0,37	−3
	—	—	—	—	—	—	
Chlortrinitromethan[2]) .	+0,74	+0,74	+3%	—	+0,36	+0,36	−3
	—	—	—	—	—	—	
Bromtrinitromethan[2]) .	+0,42	+0,43	+1%	—	+0,12	+0,11	+4
	—	—	—	—	—	—	
Tetranitromethan II . .	+1,21	+1,24	+12%	+11%	+0,87	+0,88	+4
Brom-nitro-malon-säure-diäthylester . .	+0,32	+0,33	+4%	—	+0,07	+0,07	±0

von v. Auwers und Ottens festgestellt[3]). Die beiden Dreiringformeln IVa und IVb sind ebenfalls widerlegt. Für II ergibt sich eine merkliche Exaltation des Brechungsvermögens und eine Depression der Dispersion, die beide unerklärlich sind; diese Formel ist demnach auch wenig wahrscheinlich. Für IIIb zeigt sich eine Depression, besonders der Dispersionswerte; diese kann jedoch, wie schon erwähnt, dadurch verursacht werden, daß die Äquivalente $^{O-}\overset{\overset{O}{\|}}{N}{=}^{C}$ durch $^{O-}N^{-C}$ und Cl durch Cl^{ac} ersetzt

[1]) Brühl, Z. Phys. Ch. **16**. 214, 220 (1895).

[2]) Bei der Nitronformel und der Dreiringformel sind in der oberen Reihe die nach den Formeln IIIa und IVa, in der unteren Reihe die nach IIIb und IVb berechneten Exaltationen angegeben.

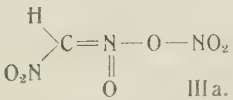
[3]) B. **57**, 454 (1924).

mel	III. Nitronformel				IV. Dreiringformel			
$\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$)	E Σ_α	E Σ_D	E($\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$)	E($\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$)	E Σ_α	E Σ_D	E($\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$)	E($\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$)
−15%	−1,36	−1,43	−19%	−15%	+2,06	+2,10	+53%	+58%
−9%	−0,70	−0,69	−20%	−15%	+0,59	+0,60	+10%	+11%
+1%	+0,30	+0,30	−1%	−1%	+0,40	+0,42	+17%	+17%
−10%	−0,37	−0,39	−18%	−13%	+0,85	+0,86	+8%	+9%
—	−0,18	−0,19	−15%	−12%	+1,02	+1,03	+10%	+10%
—	−0,05	−0,06	−8%	—	+1,33	+1,36	+21%	—
—	+0,50	+0,50	+3%	—	+1,88	+1,92	+22%	—
—	−0,30	−0,32	−10%	—	+0,96	+0,99	+14%	—
—	+0,13	+0,12	−7%	—	+1,40	+1,42	+19%	—
—	−0,23	−0,25	−11%	—	+0,90	+0,91	+14%	—
—	−0,05	−0,06	−11%	—	+1,08	+1,11	+14%	—
—	−0,37	−0,37	−11%	—	+0,55	+0,56	+9%	—
—	−0,05	−0,06	−9%	—	+0,86	+0,87	+14%	—
+4%	+0,30	+0,30	−3%	+2%	+1,36	+1,40	+17%	+19%
—	−0,06	−0,07	−4%	—	+0,72	+0,73	+15%	—

wurden. In Anbetracht der erhöhten Reaktionsfähigkeit eines Chloratoms ist IIIa unwahrscheinlich, und somit bleibt nur noch IIIb bestehen. Es ist jedoch nicht zu verhehlen, daß diese Beweisführung sehr unsicher ist.

Für Nitroform werden die Konstitutionsmöglichkeiten I, II, IVa und IVb durch die spektrochemischen Daten völlig aus-

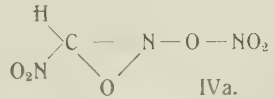
$HC(NO_2)_3$ I.



IIIa.

$(O_2N)_2 : C=N-OH$ (O) IIIb.

$HC-ONO$ $(NO_2)_2$ II.

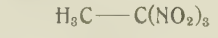


IVa.

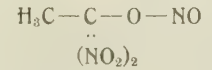
$(O_2N)_2 : C$ (O) $N-OH$ IVb.

geschlossen. Für IIIa und IIIb ergeben sich geringe Exaltationen; zwischen diesen beiden Formeln läßt sich aus den spektrochemischen Beobachtungen keine einwandfreie Entscheidung treffen.

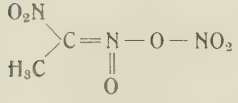
Beim Trinitroäthan gelangt man für die Formel I, II, IVa und IVb zu sehr hohen Überschüssen. Die Formeln IIIa und IIIb sind spektrochemisch gleich wahrscheinlich. Daß aber die Methylgruppe am Kohlenstoff, und nicht am Sauerstoff haftet, haben



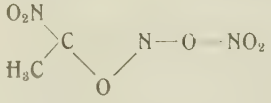
I.



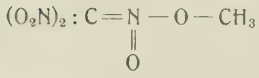
II.



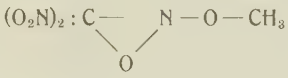
IIIa.



IVa.



IIIb.



IVb.

Hantzsch und Rinckenberger[1]) bewiesen. Denn bei Einwirkung von Kalilauge müßte der Stoff IIIb zu Methylalkohol und aci-Nitroform-kalium verseift werden. Tatsächlich wird aber — genau wie von Tetranitromethan — eine Nitrogruppe abgespalten:

was sich nur mit Formel IIIa vereinbaren läßt.

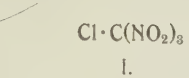
Die für Chlortrinitromethan gefundenen Exaltationen schließen auch hier wieder die Formeln I, IVa und IVb völlig aus, während II unwahrscheinlich ist. Da ferner bei der Einwirkung von Kalilauge das Chloratom glatt abgespalten wird[2]), kann IIIb als wahrscheinlichste Formel gelten.

---

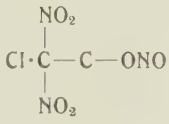
[1]) B. **32**, 629 (1899).

[2]) Macbeth und Pratt, Soc. **119**, 354 (1921).

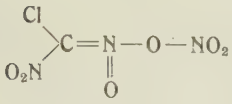
Für Bromtrinitromethan ist außer der Struktur IIIb auch noch II in Betracht zu ziehen; immerhin ist anzunehmen, daß



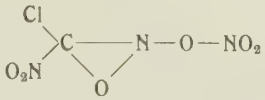
I.



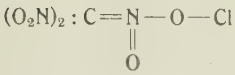
II.



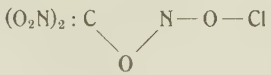
IIIa.



IVa.



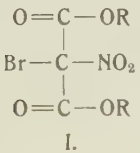
IIIb.



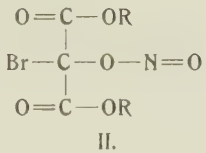
IVb.

das Bromtrinitromethan dieselbe Konstitution hat wie Chlortrinitromethan, also IIIb entspricht.

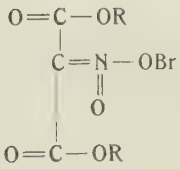
Beim Brom-nitro-malonsäure-diäthylester läßt sich nur die Dreiringformel IV und allenfalls noch die Formel I durch die



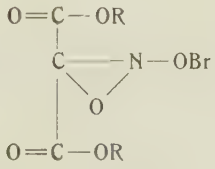
I.



II.



III.



IV.

spektrochemischen Messungen widerlegen. Ob für den Körper Formel II oder III zutrifft, läßt sich nicht sicher entscheiden.

Aus dieser Untersuchung geht deutlich hervor, daß die von Willstätter und Hottenroth[1]) aufgestellte Dreiringformel unhaltbar ist; auch die von Erich Schmidt[2]) aufgestellte Nitritformel ist ziemlich unsicher.

Aus den spektrochemischen Beobachtungen ergibt sich weiterhin ein scharfer Unterschied zwischen Mono- und Poly-nitroderivaten:

Die hier betrachteten einfach nitrierten Körper (Nitromethan, Chlor- und Brompikrin) haben eine echte Nitrogruppe, während die mehrfach nitrierten ähnlich der von Claisen und Haase[3]) angegebenen Tetranitromethanformel gebaut sind. Eine solche Konstitution ziehen ja auch Willstätter und Hottenroth neben ihrer Dreiringformel in Betracht.

Dieser Konstitutionsunterschied kommt deutlich im chemischen Verhalten der Halogennitromethane zum Ausdruck:

1. In Chlor- und Bromtrinitromethan[4]) so wie in Dichlor-[5]) und Dibrom-dinitro-methan[6]) läßt sich bei Behandlung mit Kalilauge sehr leicht ein Halogenatom gegen Kalium austauschen nach der Gleichung:

$$3\,C(NO_2)_3Cl + 6\,KOH \longrightarrow 3\,C(NO_2)_3K + KCl + KClO_3 + 3\,H_2O.$$

Für die anderen genannten Substanzen ist die Umsetzung völlig analog. Dagegen reagiert Brompikrin[7]) sehr langsam und nur mit sehr konzentrierter Kalilauge unter Bildung von Dikaliumtetranitro-äthan:

$$\begin{array}{l} K-C:(NO_2)_2 \\ \quad\quad | \\ K-C:(NO_2)_2 \end{array}$$

Ein einfacher Austausch des Halogens gegen Alkali geht hier also nicht vor sich, ebensowenig wie bei Chlorpikrin.

---

[1]) B. **37**, 1777 (1904).
[2]) B. **52**, 402 (1919).
[3]) B. **36**, 3680 Anm. (1903).
[4]) Macbeth und Pratt, Soc. **119**, 354 (1921).
[5]) Gotts und Hunter, Soc. **125**, 443 (1924).
[6]) Losanitsch, B. **15**, 473 (1882).
[7]) Hunter, Soc. **123**, 545 (1923).

2. Chlor-[1]) und Brom-trinitro-methan[2]) sowie Dibrom-dinitro-methan[1]) verhalten sich gegenüber Ferrocyankali wie ein Oxydationsmittel, wobei in den Molekülen der beiden Stoffe je ein Atom Halogen durch Kalium ersetzt wird:

$$C(NO_2)_3Br + 2\,K_4[Fe(CN)_6] \longrightarrow C(NO_2)_3K + K_3[Fe(CN)_6] + KBr.$$

Chlor- und Brompikrin reagieren auch nach wochenlanger Berührung mit Ferrocyankali nicht.

3. Chlor- und Brom-trinitro-methan so wie Dibrom-dinitro-methan reagieren mit Hydrazin in alkalischer Lösung äußerst schnell, wobei ein Halogenatom abgespalten wird, welches das Hydrazin zu Stickstoff oxydiert:

$$2\,CBr_2(NO_2)_2 + N_2H_4 + 4\,KOH \longrightarrow 2\,CKBr(NO_2)_2 + N_2 + 2\,KBr + 4\,H_2O.$$

Chlorpikrin reagiert in demselben Sinne unter Bildung von $CCl_2K(NO_2)$, aber es reagiert sehr viel langsamer, so daß die Autoren selbst[3]) auf eine verminderte Reaktionsfähigkeit der Chloratome im Chlorpikrin schlossen.

---

[1]) Macbeth und Henderson, Soc. **121**, 892 (1922).
[2]) Chattaway und Harrison, Soc. **109**, 171 (1916).
[3]) Macbeth und Pratt, Soc. **119**, 1356 (1921).

B. Präparatives.

I.

Die spektrochemische Konfigurationsbestimmung geometrisch isomerer Verbindungen.

1a) Fumarsäuredipropylester.

Kp. = 118° bei 10 mm.

$$E\Sigma_\alpha = +0{,}57;\quad E\Sigma_D = +0{,}60;$$

$$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +23\%;\quad E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha) = +25\%.$$

Die Exaltationen stimmen mit denen des Äthylesters besser überein als die nach den Messungen von Knops[1]) berechneten.

4. Chlormaleinsäureester.

Herstellung aus dem Anhydrid nach Thomas-Mamert[2]). Die gut getrockneten Ester wurden, nach Entfernung des Äthers in der Kälte und im Vakuum, untersucht (I), dann destilliert und nochmals untersucht (II). I und II stimmen gut überein.

Dimethylester: Kp. = 100° bei 17 mm.

5. Chlorfumarsäureester.

Der von Kahlbaum gelieferte Diäthylester siedete bei 115—127° (10 mm). Zwecks Reinigung wurde er durch Kochen mit einem Teil konzentrierter Salzsäure und einem Teil Wasser verseift. Nach

[1]) A. **248**, 175 (1888); Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] **84**, 93 (1911).
[2]) Bl. [3] **13**, 848 (1895).

dem Abdampfen der Mineralsäure blieb ein Rückstand, der auf Ton abgepreßt und zweimal aus Eisessig umkristallisiert wurde. Man erhielt so reine Chlorfumarsäure vom Schmp. 191,5°.

Dimethylester: Kp. = 108° bei 15 mm.

Diäthylester: Kp. = 119° bei 12 mm [Literatur[1]): 127° bei 10 mm].

7. Chlorterephthalsäure.

8 g 2-Chlor-4-methyl-benzoesäure wurden mit Permanganat oxydiert. Ausbeute: 7,2 g Chlorterephthalsäure vom Schmp. 304° bis 306°. Diäthylester: Kp. = 175° bei 10 mm.

8. Brommaleinsäure.

Die Darstellung der Säure wurde nach der Vorschrift von Michael[2]) versucht; man gewann Brommaleinsäure vom Schmp. 133—136°, die nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 130—180° schmolz, sich also teilweise umgelagert hatte. Bei einem zweiten Ansatz erhielt man ein sehr unreines Produkt vom Schmp. 105—127°.

Aus Brommaleinsäure-anhydrid (Nr. 35) entstand nach derselben Methode, nach der die Chlormaleinester dargestellt worden waren, der Brommaleinester. Beide Ester wurden vor (I) und nach (II) der Destillation untersucht; die Werte zeigen, daß auch auf diese Weise die Verbindungen nicht genügend rein erhalten werden konnten.

Dimethylester: Kp. = 105° bei 10 mm.

Diäthylester: Kp. = 125 —126° bei 11 mm [Literatur[3]) 140° bei 12 mm].

Halogenbestimmung vom Diäthylester:
0,1762 g Substanz gaben 0,1232 g AgBr.
Berechnet für $C_8H_{11}O_4Br$: 31,8 %, gefunden: 29,8 % Br.

Den Diäthylester versuchte man noch durch Bromwasserstoffabspaltung aus Dibrombernsteinsäure-diäthylester nach Dubreuil[3]) darzustellen, jedoch wurde hierbei ein sehr unreines Produkt erhalten.

[1]) Ruhemann und Tyler, Soc. **69**, 532 (1896).
[2]) J. pr. [2] **52**, 296 (1895).
[3]) Dubreuil, C. r. **139**, 871 (1904).

9. Bromfumarsäure.

Sie wurde aus Dibrombernsteinsäure nach dem Verfahren von Michael[1]) hergestellt. Nach dieser Vorschrift wird die zuerst erhaltene Brommaleinsäure mittels konzentrierter Salzsäure umgelagert. Die erhaltene Bromfumarsäure besaß nach dem Umkristallisieren aus Xylol den Schmp. 182°. Ihre Ester zeigten eine unwahrscheinlich hohe Exaltation, auffällig geringe Dichte und einen unscharfen Siedepunkt. Sie waren mit Chlorfumarsäureester verunreinigt:

Halogenbestimmung vom Diäthylester:
0,2148 g Substanz ergaben 0,1552 g AgBr.
Berechnet für $C_8H_{11}O_4Br$: 31,8 %, gefunden 30,8 % Br.

Der Silberniederschlag wurde mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen. Im Filtrat konnte mit Bromkali ein Bromsilberniederschlag erzeugt werden. Also war in dem Bromsilber etwas Chlorsilber enthalten. Die Vorschrift von Michael wurde dahin abgeändert, daß man die Umlagerung mit 11 %iger wäßriger Bromwasserstoffsäure bewirkte. Die erhaltene Bromfumarsäure schmolz bei 180—183° (in kleinen Portionen aus Eisessig umkrisallisiert), der Dimethylester bei 27,5—28,5° [Literatur[2]): 30°]. Die Siedepunkte waren:

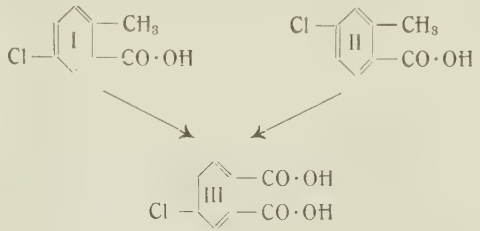
Dimethylester: 115° bei 9 mm.
Diäthylester: 135—136° bei 12 mm.

14. 2-Methyl-5-chlor-benzoesäure.

Die Säure wurde von Herrn cand. chem. Michow Delijski aus 1-Amino-2-methyl-5-chlorbenzol (Schmp. 25—27°) dargestellt. Das Nitril schmolz bei 45—46° (einmal aus Alkohol umkristallisiert), die Säure bei 167—169° (einmal aus Alkohol umkristallisiert), während Claus und Bayer[3]) 137° angeben. Da das Ausgangsamin (geliefert von der „Badischen Anilin- und Sodafabrik") nur als „4-Chlor-toluidin" bezeichnet war, wurde zur Konstitutionsbestimmung noch folgender Versuch gemacht:

[1]) J. pr. [2] **52**, 301 (1895).
[2]) Anschütz, B. **12**, 2284 (1879).
[3]) A. **274**, 309 (1893).

Die erhaltene Chlortoluylsäure von der mutmaßlichen Konstitution I wurde mit Permanganat in alkalischer Lösung oxydiert. Man erhielt die 4-Chlor-o-phthalsäure III vom Schmp. 151°.



Für die Säure III gibt Miersch[1]) den Schmp. 150—150,5° an, während die 3-Chlor-o-phthalsäure bei 186° schmilzt[2]). Säure III kann aber nur aus I oder II entstehen; da aber II [Schmp. 171° bis 172°, Literatur: 172°][3]) mit der erhaltenen Säure den Mischschmelzpunkt 130° ergab, hat letztere tatsächlich die Konstitution I.

16. α-Brom-isocrotonsäure.

Die Säure vom Schmp. 89—90° wurde von Frl. cand. chem. M. Seyfried dargestellt. Bei der Veresterung des Silbersalzes mit Jodalkyl wurde — entgegen der von v. Auwers[4]) an der α-Chlor-isocrotonsäure gemachten Erfahrung — α-Brom-crotonester erhalten; dagegen wurde durch Veresterung von 2,0 g Säure mit 20 ccm absolutem Alkohol und 0,6 ccm konzentrierter Schwefelsäure bei sechsstündigem Erwärmen auf 80° der labile α-Brom-isocrotonsäure-äthylester erhalten. Kp. 69—70° bei 12 mm.

17. α-Brom-crotonsäure.

Diese Säure wurde ebenfalls von Frl. Seyfried hergestellt. Der Schmp. war 106—107°.

Äthylester: Kp. = 75—76° bei 12 mm.

Methylester: Kp. = 61° bei 9 mm.

---

[1]) B. **25**, 2116 (1892).

[2]) Boger und Boroschek, Am. Soc. **23**, 751.

[3]) Claus und Stapelberg, A. **274**, 309 (1893).

[4]) A. **432**, 61 (1923).

$$E\Sigma_\alpha = +\,0{,}02; \qquad E\Sigma_D = +\,0{,}03;$$
$$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +\,15\,\%;$$
$$E(\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha) = +\,15\,\%$$

steht in guter Übereinstimmung mit den Exaltationen des Äthylesters.

21. 2-Chlor-4-methyl-benzoesäure.

Die Säure wurde aus dem entsprechenden Amin nach dem Sandmeyerschen Verfahren hergestellt. Nitril: Schmp. 59—62°. Es wurde ohne weitere Reinigung verseift. Schmelzpunkt der Toluylsäure: 150—152° [Literatur[1]): 155—155,5°].

22. Diphenyl-o-carbonsäure.

Die nach Graebe und Rateanu[2]) dargestellte Carbonsäure wurde durch Vakuumdestillation gereinigt; Schmp. 110°, Kp. = 199° bei 10 mm; Äthylester: Kp. = 166,5° bei 10 mm.

23. Diphenyl-p-carbonsäure.

Als Ausgangsprodukt diente Diphenyl. Dieses wurde nach Hübner[3]) nitriert. Nach fünf- bis achtägigem Stehen des Reaktionsgemisches bei 60° (über 60° bildete sich Dinitrodiphenyl) kristallisierte reines p-Nitrodiphenyl vom Schmp. 113° in langen, gelben Nadeln aus dem Eisessig aus. Sie wurden abgesaugt und nach Hübner[4]) reduziert; das Amin wurde nach der Vorschrift von Kaiser[5]) ins Nitril übergeführt, das ohne weitere Reinigung nach der Vorschrift von Schlenk[6]) verseift wurde. Schmelzpunkt der Carbonsäure: 219—221° (Schlenk: 222°). Äthylester: Schmp. = 46°; Kp. = 195° bei 15 mm.

[1]) Claus und Davidsen, J. pr. [2] **39**, 492 (1889).
[2]) A. **279**, 260 (1894).
[3]) B. **8**, 870 (1875).
[4]) A. **209**, 342 (1881).
[5]) A. **257**, 100 (1890).
[6]) A. **368**, 304 (1909).

24. Diphensäure.

Diäthylester: Kp. = 203—204° bei 12 mm; Schmp. = 44° (Literatur[1]): 42°).

26. p-Methoxy-diphenyl.

Diphenyl wurde nach der Vorschrift von Rassow[2]) sulfuriert und das Kaliumsalz der p-Diphenyl-sulfosäure mit dem gleichen Gewicht Ätzkali unter Zusatz von wenig Wasser geschmolzen. Das p-Oxydiphenyl destillierte man: Kp. = 312° [Literatur[3]): 305° bis 308°]. Das Destillat schmolz bei 164—165,5° in Übereinstimmung mit den Literaturangaben[4]). Der Äther wurde mittels Dimethylsulfat nach Werner[5]) dargestellt. Er zeigte den Schmp. 90° (Werner: 90°) und den Siedep. 157° (10 mm).

II.
Konstitution der Maleinsäureester.

27. Maleinsäure-dipropylester.

Kp. = 128° bei 15 mm. Die gefundenen Werte für Dichte und Indices sind etwas niedriger als die von Knops[6]) angegebenen; die Exaltationen sind etwas höher:

$d_4^{20} = 1{,}023$ (Knops: $d_4^{20} = 1{,}029$).

$n_\alpha^{20} = 1{,}4387$ (Knops: $n_\alpha^{20} = 1{,}4408$).

28. Citraconsäure.

Der Dimethylester wurde zweimal destilliert und nach jeder Destillation untersucht (I und II). Die Dichten und Indices beider Ester weichen von früher gefundenen Konstanten merklich ab;

---

[1]) Hummel, A. **193**, 128 (1878).
[2]) A. **282**, 142 (1894).
[3]) Latschinow, B. **6**, 194 (1873).
[4]) Friebel und Rassow, J. pr. [2] **63**, 453 (1901).
[5]) A. **322**, 167 (1902).
[6]) A. **248**, 194 (1888).

Dimethylester:

I. Kp. = 95° (10 mm) . . . . $d_4^{20} = 1{,}107$; $n_\alpha^{20} = 1{,}4429$.
II. Kp. = 100° (15 mm). . . . $d_4^{20} = 1{,}106$; $n_\alpha^{20} = 1{,}4429$.
Knops[1]) . . . . . $d_4^{20} = 1{,}110$; $n_\alpha^{20} = 1{,}4446$;
Auwers und Eisenlohr[2]) . $d_4^{20} = 1{,}116$; $n_\alpha^{20} = 1{,}4456$.

Diäthylester:

Gefunden Kp. = 107° (10 mm) $d_4^{20} = 1{,}042$; $n_\alpha^{20} = 1{,}4398$.
Knops. . . . . $d_4^{20} = 1{,}062$; $n_\alpha^{20} = 1{,}4438$.
Auwers und Eisenlohr . . $d_4^{20} = 1{,}042$; $n_\alpha^{20} = 1{,}4410$.

29a. Pyrocinchonsäure-dimethylester.

Ein älteres Präparat (I) der Sammlung zeigte mit einem nach der Vorschrift von Molinari[3]) aus Silbersalz und Jodmethyl frisch dargestellten Ester (II) gute Übereinstimmung:

I. Kp. = 218°. . . . . $d_4^{20} = 1{,}099$; $n_{He}^{20} = 1{,}4551$.
II. Kp. = 106° (12 mm) $d_4^{20} = 1{,}101$; $n_{He}^{20} = 1{,}4563$.

29b. Pyrocinchonsäure-diäthylester.

Der Ester wurde aus dem Anhydrid durch längeres Kochen mit absolutem Alkohol und etwas konzentrierter Schwefelsäure frisch dargestellt; Kp. = 133—134° (20 mm).

Beide Ester 29a und 29b lieferten bei der Verseifung mit alkoholischem Kali Pyrocinchonsäure-anhydrid.

30a. Dimethylfumarsäure-dimethylester.

Der Ester wurde durch Kochen der Säure mit absolutem Methylalkohol unter Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure (I) und nochmals aus dem Silbersalz mit Jodmethyl (II) dargestellt. Die Konstanten beider Ester stimmen miteinander gut überein:

---

[1]) A. **248**, 175 (1888).
[2]) J. pr. [2] **84**, 97 (1911).
[3]) B. **33**, 1411 (1900).

I. Kp. = 95° (12 mm); Fp. = 40—41° $d_4^{20} = 1{,}053$;
$n_{He}^{20} = 1{,}4490$.

II. Kp. = 96° (13 mm); Fp. = 41°. . . . $d_4^{20} = 1{,}053$;
$n_{He}^{20} = 1{,}4492$.

Bei der Verseifung dieser Ester entstand wider Erwarten Pyrocinchonsäure-anhydrid. Wahrscheinlich vergrößern die beiden Methylgruppen das Anhydrisierungsbestreben derart, daß die Dimethylfumarsäure sich im Entstehungszustand in die cis-Form umlagert und Wasser abspaltet.

30b. Dimethylfumarsäure-diäthylester.

Darstellung aus der Säure durch Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure; Kp. = 111—112° (12 mm).

32. Citraconsäureanhydrid.

Die beobachteten Konstanten sind etwas verschieden von denen, die Knops angibt:

Gefunden . . . $d_4^{20} = 1{,}242$; $n_\alpha^{20} = 1{,}4648$.
Knops . . . . $d_4^{20} = 1{,}245$; $n_\alpha^{20} = 1{,}4677$.

34. Chlormaleinsäureanhydrid.

Nach der Methode von Perkin[1]) konnte kein reines Präparat erhalten werden. Chlorfumarsäure, nach Thomas-Mamert[2]) mit Phosphoroxychlorid destilliert, lieferte das Präparat I.

Schließlich erhitzte man 3,5 g Chlorfumarsäure mit 3,6 g Phosphorpentoxyd gemischt etwa eine Stunde lang unter Rückfluß auf 200° und destillierte das gebildete Anhydrid unter gewöhnlichem Druck ab. Das Destillat wurde nochmals über ein wenig Phosphorpentoxyd und schließlich über Kaliumcarbonat im Vakuum destilliert. Bei diesem Verfahren, sowie den beiden anderen, verkohlte ein großer Teil der Substanz. Ausbeute: 1,5 g (II).

[1]) Soc. **53**, 704 (1888).
[2]) Bl. [3] **13**, 847 (1895).

Ansatz III wurde nach demselben Verfahren hergestellt. I scheint nicht so rein zu sein wie II und III.

I. Schmp. = 28—31° (Thomas-Mamert 32—33°) d_4^{20} = 1,515;
n_{He}^{20} = 1,4999.

II. Kp. = 78° (8 mm) . . . . . d_4^{20} = 1,534;
n_{He}^{20} = 1,5045.

III. Schmp. = 33°; Kp. = 87° (bei 14 mm) . . . . d_4^{20} = 1,537;
n_{He}^{20} = 1,5066.

In der Literatur[1]) findet sich die Dichteangabe d_4^4 = 1,5664; hieraus: d_4^{20} = 1,543.

35. Brommaleinsäureanhydrid.

Drei Ansätze, I, II und III, wurden nach der Vorschrift von Walden[2]) aus Dibrombernsteinsäure hergestellt. Die drei Messungen stimmen gut überein. Siedepunkt: 92—93° bei 10 mm; 100° bei 13 mm; Schmp. = <—10°.

III.

Aliphatische Nitroverbindungen.

43. Brompikrin.

Es wurde nach der Methode von Will[3]) dargestellt. Kp. = 76,5° bis 77° (14 mm).

44. Dichlordinitromethan.

Nach der Vorschrift von Rakshit[4]) wurde ein Produkt erhalten, das unter geringer Entwicklung von Stickoxyd bei 118—126° siedete. Um die Substanz farblos zu erhalten, wurde sie noch zweimal im Vakuum destilliert und darauf untersucht (I); hier-

[1]) Perkin, Soc. **53**, 705 (1888).
[2]) B. **30**, 2886 (1897).
[3]) B. **47**, 962 (1914).
[4]) Soc. **107**, 1115 (1915).

auf wurde sie nochmals destilliert, wodurch die Beobachtungsergebnisse (II) nur wenig geändert wurden.

I. Kp. = 27—29° bei 18 mm.
II. Kp. = 28—29° bei 17 mm.

46. Bromtrinitromethan.

Das Präparat wurde von Herrn Dr. H. Mauß hergestellt und untersucht.

47. Nitroform.

Das nach der Vorschrift von Hantzsch und Rinckenberger[1]) hergestellte Nitroform wurde durch Ausfrieren gereinigt. Die farblosen Kristalle schmolzen bei 22—23° (Hantzsch und Rinckenberger fanden 15°) zu einer farblosen klaren Flüssigkeit, welche während der Untersuchung im Prismentrog geringe Spuren Wasser anzog und sich dadurch so stark gelb färbte, daß die Linie H_γ nicht mehr beobachtet werden konnte.

48. Trinitroäthan.

Die Herstellung erfolgte nach der Methode von Hantzsch und Rinckenberger[2]) aus dem Nitroform (Nr. 47). Kp. = 68° (17 mm); Schmp. = 57° (56°)[2].

49. Brom-nitro-malonsäure-diäthylester.

Der Ester wurde von Herrn Dr. H. Mauß hergestellt und untersucht. Kp. = 143—144° (15 mm).

---

[1]) B. **32**, 631 (1899).
[2]) B. **32**, 636 (1899).

Zu den folgenden Tabellen ist noch zu bemerken:

Wenn an einem Körper mehrere Messungen ausgeführt wurden, sind die entsprechenden Beobachtungsdaten durch Zusatz römischer Ziffern hinter dem Namen der Substanz unterschieden. Wurden aus einer Messung auf Grund verschiedener Strukturformeln mehrere Exaltationswerte abgeleitet (wie z. B. bei den Maleïnsäureestern oder den Nitroverbindungen), so sind diese unter den gleichen römischen Ziffern mitgeteilt; die Dichten und Indices werden in diesen Fällen nur einmal angegeben.

Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	t^0	d_4^t	n_α^t
45	Chlortrinitromethan, Formel 1	$CCl(NO_2)_3$	185,49	14,9	1,6810	1,44727
	„ „ 2	$CCl(NO_2)_2(ONO)$	185,49	—	—	—
	„ „ 3a	$CO''Cl(NO_2)(ONO_2)\,^{O}{-}N{=}C$	185,49	—	—	—
	„ „ 3b	$CO\langle O''Cl^{ac}(NO_2)_2\,^{O}{-}N{=}C$	185,49	—	—	—
	„ „ 4a	$CO\langle Cl(NO_2)(ONO_2)N^{I}$	185,49	—	—	—
	„ „ 4b	$CO\langle\!\langle Cl^{ac}(NO_2)_2N^{I}$	185,49	—	—	—
46	Bromtrinitromethan, Formel 1	$CBr(NO_2)_3$	229,95	15,0	2,0443	1,47807
	„ „ 2	$CBr(NO_2)_2(ONO)$	229,95	—	—	—
	„ „ 3a	$CO''Br(NO_2)(ONO_2)\,^{C}{=}N{-}O$	229,95	—	—	—
	„ „ 3b	$CO''O\langle Br(NO_2)_2\,^{O}{-}N{=}C$	229,95	—	—	—
	„ „ 4a	$CO\langle Br(NO_2)(ONO_2)N^{I}$	229,95	—	—	—
	„ „ 4b	$CO\langle\!\langle Br(NO_2)_2N^{I}$	229,95	—	—	—
47	Nitroform, Formel 1	$CH(NO_2)_3$	151,03	24,3	1,5967	1,44174
	„ „ 2	$CH(NO_2)_2(ONO)$	151,03	—	—	—
	„ „ 3a	$CHO''(NO_2)(ONO_2)\,^{O}{-}N{=}C$	151,03	—	—	—
	„ „ 3b	$CHO'O''(NO_2)_2\,^{O}{-}N{=}C$	151,03	—	—	—
	„ „ 4a	$CHO\langle(NO_2)(ONO_2)N^{I}$	151,03	—	—	—
	„ „ 4b	$CHO\langle O'(NO_2)_2N^{I}$	151,03	—	—	—
48	Trinitroäthan, Formel 1	$C_2H_3(NO_2)_3$	165,05	77,7	1,4223	1,41707
	„ „ 2	$C_2H_3(NO_2)_2(ONO)$	165,05	—	—	—
	„ „ 3a	$C_2H_3(NO_2)O''(ONO_2)\,^{O}{-}N{=}C$	165,05	—	—	—
	„ „ 3b	$C_2H_3(NO_2)_2O\langle O''\,^{O}{-}N{=}C$	165,05	—	—	—
	„ „ 4a	$C_2H_3O\langle(NO_2)(ONO_2)N^{I}$	165,05	—	—	—
	„ „ 4b	$C_2H_3O\langle\!\langle(NO_2)_2N^{I}$	165,05	—	—	—
49	Bromnitromalonsäure-diäthylester, Formel 1	$C_7H_{10}O\langle\!\langle O''_2Br(NO_2)$	284,01	17,4	1,4835	1,45227
	„ „ „ 2	$C_7H_{10}O\langle\!\langle O''_2Br(ONO)$	284,01	—	—	—
	„ „ „ 3	$C_7H_{10}O\langle\!\langle O''_3O'Br\,^{C}{-}N{=}C$	284,01	—	—	—
	„ „ „ 3′	$C_7H_{10}O''_3O\langle\!\langle Br\,^{O}{-}N{=}C$	284,01	—	—	—
	„ „ „ 4	$C_7H_{10}O\langle\!\langle O''_2O'BrN^{I}$	284,01	—	—	—
50	Tetranitromethan II	$CO''(NO_2)_2(ONO_2)\,^{O}{-}N{=}C$	196,03	21,2	1,6377	1,43416
	„ III	„	196,03	14,2	1,6499	1,43739
	„ IV	„	196,03	56,9	1,5721	1,41772

Formel	Mol.-Gew.	t^0	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$
								ber.	gef.	ber	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.				
$_{11}O'O''Br_3$	243,01	20,2	1,3923	1,53890	1,54393	1,55659	1,56771	53,72	54,67	54,07	55,09	1,18	1,48	1,90	2,41	+0,95	+1,02	+ 0,30	+ 0,51
„	243,01	15,9	1,3953	1,54142	1,54650	1,55938	1,57087	53,72	54,76	54,07	55,19	1,18	1,51	1,90	2,45	+1,04	+1,12	+ 0,33	+ 0,55
$_{11}O'O''Cl_3$	198,55	20,0	1,1626	1,52226	1,52705	1,53934	1,55034	50,97	52,11	51,30	52,51	1,09	1,45	1,75	2,32	+1,14	+1,21	+ 0,36	+ 0,57
„	198,55	21,4	1,1592	1,51966	1,52443	1,53625	1,54682	50,97	52,04	51,30	52,44	1,09	1,39	1,75	2,26	+1,07	+1,14	+ 0,30	+ 0,51
$H_{11}O'O''_6$	226,11	56,0	1,0690	1,54973	1,55563	1,57085	1,58442	65,43	67,36	65,92	67,95	1,59	2,12	2,55	3,47	+1,93	+2,03	+ 0,53	+ 0,92
„	226,11	56,5	1,0839	1,57503	1,58270	1,60296	1,62217	65,43	68,94	65,92	69,69	1,59	2,71	2,55	4,54	+3,51	+3,77	+ 1,12	+ 1,99
$H_{18}O_2'O_2''_6$	298,14	56,3	1,1090	1,53594	1,54139	1,55520	1,56771	80,87	83,82	81,48	84,53	1,82	2,49	2,93	4,09	+2,95	+3,10	+ 0,67	+ 1,16
$_3H_{12}O'_6$	184,10	99,5	1,0233	1,56407	1,57086	1,58850	1,60460	56,23	58,52	56,67	59,10	1,44	2,07	2,30	3,41	+2,29	+2,43	+ 0,63	+ 1,11
„	184,10	100,1	1,0278	1,57443	1,58207	1,60207	1,62122	56,23	59,14	56,67	59,78	1,44	2,31	2,30	3,88	+2,91	+3,11	+ 0,87	+ 1,58
$H_{16}O_2'O_2''$	200,13	16,0	1,0271	1,44052	1,44329	1,45005	1,45602	50,95	51,41	51,22	51,69	0,89	0,96	1,42	1,56	+0,46	+0,47	+ 0,07	+ 0,14
$H_{16}O_3'O''$	200,13	—	—	—	—	—	—	50,40	51,41	50,65	51,69	0,85	0,96	1,36	1,56	+1,01	+1,04	+ 0,11	+ 0,20
$H_{10}O_2'O_2''$	158,08	18,2	1,1085	1,44375	1,44690	1,45464	1,46127	37,16	37,86	37,37	38,09	0,68	0,81	1,08	1,29	+0,70	+0,72	+ 0,13	+ 0,21
„	158,08	17,6	1,1097	1,44394	1,44710	1,45484	1,46157	37,16	37,84	37,37	38,07	0,68	0,80	1,08	1,29	+0,68	+0,70	+ 0,12	+ 0,21
$H_{10}O_3'O''$	158,08	—	—	—	—	—	—	36,61	37,84	36,80	38,07	0,63	0,80	1,02	1,29	+1,23	+1,27	+ 0,17	+ 0,27
$H_{14}O_2'O_2''$	186,11	20,1	1,0420	1,43972	1,44269	1,44997	1,45615	46,36	47,05	46,60	47,32	0,82	0,95	1,31	1,52	+0,69	+0,72	+ 0,13	+ 0,21
$H_{14}O_3'O''$	186,11	—	—	—	—	—	—	45,81	47,05	46,03	47,32	0,78	0,95	1,25	1,52	+1,24	+1,29	+ 0,17	+ 0,27
$H_{12}O_2''O_2'$	172,10	19,1	1,0997	1,45228	1,45552	1,46330	1,47006	41,76	42,24	41,98	42,50	0,75	0,89	1,19	1,43	+0,48	+0,52	+ 0,14	+ 0,24
„	172,10	15,5	1,1051	1,45487	1,45831	1,46597	1,47261	41,76	42,24	41,98	42,52	0,75	0,89	1,19	1,42	+0,48	+0,54	+ 0,14	+ 0,23
$H_{12}O_3'O''$	172,10	—	—	—	—	—	—	41,21	42,24	41,42	42,52	0,71	0,89	1,14	1,42	+1,03	+1,10	+ 0,18	+ 0,28
$H_{16}O_2'O_2''$	200,13	15,5	1,0435	1,44947	1,45262	1,45971	1,46590	50,95	51,49	51,22	51,80	0,89	1,01	1,42	1,62	+0,54	+0,58	+ 0,12	+ 0,20
$H_{16}O''O_3'$	200,13	—	—	—	—	—	—	50,40	51,49	50,65	51,80	0,85	1,01	1,36	1,62	+1,09	+1,15	+ 0,16	+ 0,26
$H_{12}O_2'O_2''$	172,10	56,4	1,0490	1,43336	1,43667	1,44404	1,45066	41,76	42,67	41,98	42,95	0,75	0,91	1,19	1,48	+0,91	+0,97	+ 0,16	+ 0,29
„	172,10	56,6	1,0494	1,43326	1,43688	1,44385	1,45042	41,76	42,65	41,98	42,96	0,75	0,90	1,19	1,46	+0,89	+0,98	+ 0,15	+ 0,27
$H_{16}O_2'O_2''$	200,13	19,4	1,0244	1,44265	1,44570	1,45295	1,45940	50,95	51,76	51,22	52,07	0,89	1,04	1,42	1,69	+0,81	+0,85	+ 0,15	+ 0,27
$H_2O'O_2''$	98,02	64,6	1,3001	1,44760	1,45135	1,46062	1,46875	19,54	20,14	19,67	20,31	0,41	0,50	0,66	0,82	+0,63	+0,64	+ 0,09	+ 0,16
$H_4O'O_2''$	112,03	15,7	1,2470	1,46670	1,47070	1,48048	1,48922	24,14	24,92	24,29	25,10	0,48	0,63	0,77	1,02	+0,78	+0,81	+ 0,15	+ 0,25
$H_6O'O_2''$	126,05	99,7	1,1070	1,43459	1,43842	1,44762	1,45639	28,74	29,69	28,91	29,92	0,55	0,77	0,89	1,29	+0,95	+1,01	+ 0,22	+ 0,40
$HO'O_2''Cl$	132,47	16,2	1,5181	1,49695	1,50158	1,51301	1,52360	24,38	25,53	24,54	25,73	0,49	0,70	0,80	1,15	+1,15	+1,19	+ 0,21	+ 0,35
„	132,47	16,8	1,5380	1,50124	1,50594	1,51783	1,52864	24,38	25,39	24,54	25,59	0,49	0,70	0,80	1,16	+1,01	+1,05	+ 0,21	+ 0,36
„	132,47	13,9	1,5455	1,50462	1,50933	1,52121	1,53200	24,38	25,41	24,54	25,61	0,49	0,70	0,80	1,15	+1,03	+1,07	+ 0,21	+ 0,35
$O'O_2''Br$	176,93	15,8	1,9642	1,53681	1,54236	1,55654	—	27,13	28,12	27,31	28,36	0,59	0,86	0,95	—	+0,99	+1,05	+ 0,27	—
„	176,93	21,0	1,9525	1,53396	1,53952	1,55351	1,56633	27,13	28,17	27,31	28,41	0,59	0,85	0,95	1,40	+1,04	+1,10	+ 0,26	+ 0,45
„	176,93	16,1	1,9563	1,53655	1,54220	1,55622	—	27,13	28,22	27,31	28,47	0,59	0,86	0,95	—	+1,09	+1,16	+ 0,27	—

Nr.	Name	Formel	Mol.-Gew.	t^0	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t	n_β^t	n_γ^t	M_α		
										ber.	gef.	be
	III. Teil. Halogenkohlenwasserstoffe, Nitroverbindungen.											
36	Dichlormethan [1]	CH_2Cl_2	84,93	20,0 (?)	1,3222	1,4216	1,4237 (D)	1,4296	1,4343	16,47	16,31	16,5
37	Chloroform [2]	$CHCl_3$	119,39	18,85	1,4828	1,44322	1,44572 (D)	1,45205	1,45727	21,31	21,36	21,4
38	Tetrachlorkohlenstoff I [3]	CCl_4	153,84	20,0	1,5912	1,45789	(1,46072)	1,46755	1,47290	26,15	26,37	26,2
	„ II [1]	„	153,84	20,0 (?)	1,5945	1,4571	1,4603 (D)	1,4669	1,4723	26,15	26,28	26,2
	„ III [4]	„	153,84	15,0	1,6037	1,46005	1,46320	1,46970	1,47530	26,15	26,27	26,2
	„ IV	„	153,84	20,0	1,5933	1,45608	1,45881	1,46549	1,47116	26,15	26,25	26,2
39	Bromoform	$CHBr_3$	252,77	21,5	2,8833	1,59120	1,59632	1,60912	1,62016	29,56	29,63	29,7
40	Tetrabromkohlenstoff	CBr_4	331,68	99,5	2,9609	1,59419	1,59998	1,61442	1,62711	37,15	38,02	37,3
41	Nitromethan, Formel 1 [5]	CH_3NO_2	61,04	21,6	1,1354	1,37884	1,38133 (D)	1,38771	1,39305	12,29	12,42	12,3
	„ „ 2	$CH_3(ONO)$	61,04	—	—	—	—	—	—	12,98	12,42	13,0
	„ „ 3	$CH_3O'O''^{O}{-}N{=}C$	61,04	—	—	—	—	—	—	13,25	12,42	13,3
	„ „ 4	$CH_3O'O\langle N^{I}$	61,04	—	—	—	—	—	—	11,16	12,42	11,2
42	Chlorpikrin, Formel 1 [6]	$CCl_3(NO_2)$	164,40	22,8	1,6511	1,45793	1,46075 (D)	1,46785	1,47377	26,81	27,16	26,9
	„ „ 2	$CCl_3(ONO)$	164,40	—	—	—	—	—	—	27,51	27,16	27,6
	„ „ 3	$CCl_2Cl^{ac}O\langle O''^{O}{-}N{=}C$	164,40	—	—	—	—	—	—	28,30	27,16	28,4
	„ „ 4	$CCl_2Cl^{ac}O\langle\!\rangle N^{I}$	164,40	—	—	—	—	—	—	26,20	27,16	26,3
43	Brompikrin, Formel 1	$CBr_3(NO_2)$	297,77	16,5	2,7921	1,57516	1,58009	1,59223	1,60286	35,06	35,25	35,2
	„ „ 2	$CBr_3(ONO)$	297,77	—	—	—	—	—	—	35,76	35,25	36,0
	„ „ 3	$CBr_3O\langle O''^{O}{-}N{=}C$	297,77	—	—	—	—	—	—	36,14	35,25	36,4
	„ „ 4	$CBr_3O\langle\!\rangle N^{I}$	297,77	—	—	—	—	—	—	34,05	35,25	34,2
44	Dichlordinitromethan I	$CCl_2(NO_2)_2$	174,94	22,3	1,6578	1,45569	1,45862	1,46590	1,47205	27,47	28,67	27,6
	„ II, Formel 1	„	174,94	20,8	1,6606	1,45578	1,45871	1,46609	1,47234	27,47	28,62	27,6
	„ II, „ 2	$CCl_2(NO_2)(ONO)$	174,94	—	—	—	—	—	—	28,17	28,62	28,3
	„ II, „ 3a	$CCl_2(ONO_2)O''^{O}{-}N{=}C$	174,94	—	—	—	—	—	—	29,27	28,62	29,4
	„ II, „ 3b	$CO\langle O''ClCl^{ac}(NO_2)^{O}{-}N{=}C$	174,94	—	—	—	—	—	—	28,93	28,62	29,1
	„ II, „ 4a	$CO\langle Cl_2(ONO_2)N^{I}$	174,94	—	—	—	—	—	—	27,18	28,62	27,3
	„ II, „ 4b	$CO\langle\!\rangle ClCl^{ac}(NO_2)N^{I}$	174,94	—	—	—	—	—	—	26,84	28,62	26,9

[1]) Gorke, Köppe und Staiger, B. **41**, 1163 (1908).
[2]) Brühl und Schröder, Ph. Ch. **51**, 520 (1905).
[3]) Haagen, Pogg. Ann. **131** 119 (1867); Messungen ausgewertet von Eisenlohr, Ph. Ch. **75**, 594 (1911).
[4]) Timmermans und Martin, C. **1927**, I, 837; Journ. de Chim. phys. **23**, 747.
[5]) Brühl, Ph. Ch. **16**, 214, 220 (1895).
[6]) Brühl, Ph. Ch. **16**, 215, 220 (1895).

n^t_{He}	n^t_β	n^t_γ	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$
			ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.				
1,45050	1,45861	—	28,13	29,50	28,30	29,68	0,62	0,64	1,02	—	+1,37	+1,38	+0,02	—
—	—	—	28,83	29,50	29,01	29,68	0,66	0,64	1,08	—	+0,67	+0,67	−0,02	—
—	—	—	29,93	29,50	30,14	29,68	0,72	0,64	1,14	—	−0,43	−0,46	−0,08	—
—	—	—	29,60	29,50	29,79	29,68	0,72	0,64	1,12	—	−0,10	−0,11	−0,08	—
—	—	—	27,84	29,50	27,99	29,68	0,56	0,64	0,90	—	+1,66	+1,69	+0,08	—
—	—	—	27,50	29,50	27,64	29,68	0,56	0,64	0,91	—	+2,00	+2,05	+0,08	—
1,48175	1,49080	—	30,89	31,85	31,07	32,05	0,71	0,72	1,17	—	+0,96	+0,98	+0,01	—
—	—	—	31,58	31,85	31,79	32,05	0,75	0,72	1,24	—	+0,27	+0,26	−0,03	—
—	—	—	32,69	31,85	32,91	32,05	0,81	0,72	1,29	—	−0,84	−0,86	−0,09	—
—	—	—	31,97	31,85	32,19	32,05	0,79	0,72	1,24	—	−0,12	−0,14	−0,07	—
—	—	—	30,59	31,85	30,77	32,05	0,66	0,72	1,06	—	+1,76	+1,28	+0,06	—
—	—	—	29,88	31,85	30,04	32,05	0,63	0,72	1,03	—	+1,97	+2,01	+0,09	—
1,44511	1,45357	—	23,29	25,01	23,42	25,18	0,53	0,58	0,88	—	+1,72	+1,76	+0,05	—
—	—	—	23,99	25,01	24,15	25,18	0,58	0,58	0,95	—	+1,02	+1,03	±0,00	—
—	—	—	25,09	25,01	25,27	25,18	0,63	0,58	0,98	—	−0,08	−0,09	−0,05	—
—	—	—	24,26	25,01	24,43	25,18	0,60	0,58	0,95	—	+0,75	+0,75	−0,02	—
—	—	—	23,00	25,01	23,13	25,18	0,48	0,58	0,76	—	+2,01	+2,05	+0,10	—
—	—	—	22,17	25,01	22,28	25,18	0,45	0,58	0,73	—	+2,84	+2,90	+0,13	—
,42005	1,42736	—	27,89	29,19	28,05	29,37	0,60	0,63	0,99	—	+1,30	+1,32	+0,03	—
—	—	—	28,59	29,19	28,76	29,37	0,65	0,63	1,06	—	+0,60	+0,61	−0,02	—
—	—	—	29,69	29,19	29,89	29,37	0,70	0,63	1,09	—	−0,50	−0,52	−0,07	—
—	—	—	28,98	29,19	29,17	29,37	0,68	0,63	1,06	—	+0,21	+0,20	−0,05	—
—	—	—	27,60	29,19	27,74	29,37	0,55	0,63	0,88	—	+1,59	+1,63	+0,08	—
—	—	—	26,88	29,19	27,02	29,37	0,53	0,63	0,85	—	+2,31	+2,35	+0,10	—
,45500	1,46171	—	50,75	51,66	51,01	51,94	0,90	0,94	—	—	+0,91	+0,93	+0,04	—
—	—	—	51,45	51,66	51,73	51,94	0,94	0,94	1,53	—	+0,21	+0,21	±0,00	—
—	—	—	51,72	51,66	52,01	51,94	0,97	0,94	—	—	−0,06	−0,07	−0,03	—
—	—	—	51,84	51,66	52,13	51,94	0,98	0,94	1,54	—	−0,18	−0,19	−0,04	—
—	—	—	49,63	51,66	49,86	51,94	0,82	0,94	—	—	+2,03	+2,08	+0,12	—
,43766	1,44619	1,45388	30,60	31,18	30,81	31,40	0,77	0,75	1,21	1,23	+0,58	+0,59	−0,02	+0,02
,44087	1,44954	1,45709	30,60	31,15	30,81	31,37	0,77	0,75	1,21	1,22	+0,55	+0,56	−0,02	+0,01
,42100	1,42905	1,43656	30,60	31,41	30,81	31,62	0,77	0,74	1,21	1,23	+0,81	+0,81	−0,03	+0,02

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Marburg im Mai 1927 begonnen und im August 1928 abgeschlossen.

Herrn Geheimen Regierungsrat

Professor Dr. K. v. Auwers,

unter dessen Leitung die Arbeit entstand, bin ich für seine rege Anteilnahme und Unterstützung zu großem Danke verpflichtet.

Lebenslauf.

Am 18. Februar 1905 wurde ich, Ludwig Harres, zu Eschwege geboren. Meine Eltern sind der Postdirektor Eduard Harres und seine Ehefrau Anna geb. Dix. Ich besitze die preußische Staatsangehörigkeit und bin protestantischer Konfession.

Ich besuchte im Schuljahr 1911—1912 die Volksschule, von 1912—1914 die Vorschule des Lehrerseminars in Bensheim an der Bergstraße. Ostern 1914 trat ich ins Gymnasium in Bensheim ein; vom 1. Juli 1914 an besuchte ich das Gymnasium zu Friedberg (Hessen), das ich Ostern 1923 mit dem Reifezeugnis verließ.

Im Sommersemester 1923 und Wintersemester 1923/24 studierte ich Chemie in Frankfurt, vom Sommersemester 1924 bis Sommersemester 1925 in Gießen, wo ich am 29. Mai 1925 das erste Verbandsexamen bestand. Vom Wintersemester 1925/26 bis Sommersemester 1928 studierte ich in Marburg; hier bestand ich am 12. Mai 1927 das zweite Verbandsexamen.

Augenblicklich bin ich in Marburg und bereite mich auf das Staatsexamen für Oberlehrer vor.

Meine akademischen Lehrer waren:

in Marburg: Anschütz, v. Auwers, Fränkel, Grüneisen, Jaensch, Neumann, Schaefer, F. A. Schulze, Senftleben, Thiel, Wittig;

in Gießen: Brand, Elbs, Hock, Meigen, Schaum, Stintzing;

in Frankfurt: v. Braun, Magnus, Nacken, Popp, Siegel, Sieverts, Speyer, Wachsmuth.

Ihnen allen bin ich zu aufrichtigem Danke verpflichtet.